

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-373864

(43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/205  
C23C 16/34

(21)Application number : 2002-103723

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 05.04.2002

(72)Inventor : MOTOKI KENSAKU  
UENO MASANORI

(30)Priority

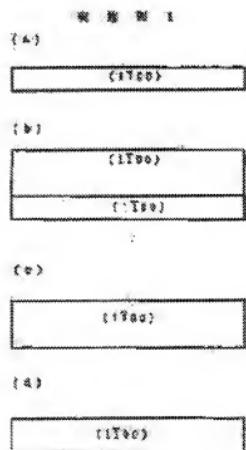
Priority number : 2001113872 Priority date : 12.04.2001 Priority country : JP

## (54) METHOD OF DOPING OXYGEN TO GALLIUM NITRIDE CRYSTAL AND N-TYPE OXYGEN-DOPED GALLIUM NITRIDE SINGLE CRYSTAL SUBSTRATE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of growing a gallium nitride single crystal which can take oxygen within the crystal as an N-type dopant.

SOLUTION: In a method of growing a gallium nitride crystal, a seed crystal having a face other than a C-face on the surface (upper surface) is used and, while a gallium raw material, a nitrogen raw material and raw gas containing oxygen to be doped are fed to the seed crystal, and the gallium nitride crystal is vapor-grown while keeping the surface other than the C-face. Thus the oxygen is doped within the gallium nitride crystal through the surface. Or a seed crystal having a C-face on the surface is used and, while a gallium raw material, a nitrogen raw material and raw gas containing oxygen to be doped are fed to the seed crystal, a facet-face other than the C-face is generated on the surface of the seed crystal and a gallium nitride crystal is vapor-grown in the C-axis direction of the seed crystal while keeping the facet-face, whereby the oxygen is doped within the gallium nitride crystal through the facet-face.



### \* NOTICES \*

JP0 and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

### CLAIMS

#### [Claim(s)]

[Claim 1]By carrying out vapor phase epitaxy of the gallium nitride crystal, maintaining the surface of fixed directions other than C side, supplying material gas containing a gallium raw material, a nitrogen material, and oxygen that should be doped excluding Si compound, An oxygen doping method to a gallium nitride crystal performing oxygen doping during a crystal through fields other than the C side concerned.

[Claim 2] An oxygen doping method to the gallium nitride crystal according to claim 1 performing oxygen doping during a crystal through a  $[kk-2kh]$  side by growing up a gallium nitride crystal, maintaining a  $[kk-2kh]$  side (k and h are integers).

[Claim 3] An oxygen doping method to the gallium nitride crystal according to claim 1 performing oxygen doping during a crystal through the  $[k-k\bar{0}h]$  side by growing up a gallium nitride crystal, maintaining the  $[k-k\bar{0}h]$  side (k and h are integers).

[Claim 4] An oxygen doping method to the gallium nitride crystal according to claim 2 performing oxygen doping during a crystal through  $[11-20]$  side by growing up a gallium nitride crystal, maintaining  $[11-20]$  side (A side).

[Claim 5] An oxygen doping method to the gallium nitride crystal according to claim 3 performing oxygen doping during a crystal through  $[1-100]$  side by growing up a gallium nitride crystal, maintaining  $[1-100]$  side (M side).

[Claim 6] Supplying material gas containing a gallium raw material, a nitrogen material, and oxygen that should be doped excluding Si compound, when making c shaft orientations carry out crystal growth of the gallium nitride. An oxygen doping method to a gallium nitride crystal performing oxygen doping during a crystal through the facet surface concerned by making c shaft orientations carry out vapor phase epitaxy of the gallium nitride crystal, generating facet surfaces other than C side, and maintaining a facet surface.

[Claim 7] By making c shaft orientations carry out vapor phase epitaxy of the gallium nitride crystal, generating a facet surface expressed by  $[kk-2kh]$  (k and h are integers), and maintaining a  $[kk-2kh]$  facet surface, An oxygen doping method to the gallium nitride crystal according to claim 6 performing oxygen doping during a crystal through a  $[kk-2kh]$  facet surface.

[Claim 8] An oxygen doping method to the gallium nitride crystal according to claim 7 performing oxygen doping from the facet surface concerned by having and carrying out crystal growth of the facet surface which consists of  $[11-22]$  side.

[Claim 9] By making c shaft orientations carry out vapor phase epitaxy of the gallium nitride crystal, generating a facet surface expressed by  $[k-k\bar{0}h]$  (k and h are integers), and maintaining the  $[k-k\bar{0}h]$  facet surface, An oxygen doping method to the gallium nitride crystal according to claim 6 performing oxygen doping during a crystal through the  $[k-k\bar{0}h]$  facet surface.

[Claim 10] An oxygen doping method to the gallium nitride crystal according to claim 9 performing oxygen doping from the facet surface concerned by having and carrying out crystal growth of the facet surface which consists of  $[1-101]$  side.

[Claim 11] Two or more kinds of facet surfaces where plane directions expressed by  $[kk-2kh]$  (k and h are integers) and  $[k-k\bar{0}h]$  (k and h are integers) differ are generated. By making c shaft orientations carry out vapor phase epitaxy of the gallium nitride crystal, maintaining a facet surface of  $[kk-2kh]$  and  $[k-k\bar{0}h]$ . An oxygen doping method to the gallium nitride crystal according to claim 6 performing oxygen doping during a crystal through  $[kk-2kh]$  and the  $[k-k\bar{0}h]$  facet surface.

[Claim 12] Supplying material gas which does not contain Si compound but contains a gallium raw material, a nitrogen material, oxygen, or an oxygen compound on a gallium nitride single crystal substrate with fields (un-C side) other than C side. By making un-C shaft orientations carry out vapor phase epitaxy of the gallium nitride crystal, maintaining the surface (un-C side) of fixed directions other than C side. A n type gallium nitride single crystal substrate which is the un-C side n type which was obtained without having performed oxygen doping during a crystal through un-C sides other than the C side concerned and removing or removing an un-C side gallium nitride substrate, and which has become independent and contains oxygen as a n type impurity and by which the oxygen dope was carried out.

[Claim 13] By growing up a gallium nitride crystal, maintaining a  $[kk-2kh]$  side on a gallium nitride single crystal substrate with a  $[kk-2kh]$  side (k and h are integers). The n type gallium nitride single crystal substrate according to claim 12 having a  $[kk-2kh]$  side with a n type obtained by performing oxygen doping during a crystal through a  $[kk-2kh]$  side and by which the oxygen dope was carried out.

[Claim 14] By growing up a gallium nitride crystal, maintaining the  $[k-k\bar{0}h]$  side on a gallium nitride single crystal substrate with the  $[k-k\bar{0}h]$  side (k and h are integers). The n type gallium nitride single crystal substrate according to claim 12 having the  $[k-k\bar{0}h]$  side with a n type obtained by performing oxygen doping during a crystal through the  $[k-k\bar{0}h]$  side and by which the oxygen dope was carried out.

[Claim 15] By growing up a gallium nitride crystal, maintaining  $[11-20]$  side (A side) on a gallium nitride substrate with  $[11-20]$  side (A side). The n type gallium nitride single crystal substrate according to claim 13 having  $[11-20]$  side (A side) with a n type obtained by performing oxygen doping during a crystal through  $[11-20]$  side and by which the oxygen dope was carried out.

[Claim 16] By growing up a gallium nitride crystal, maintaining  $[1-100]$  side (M side) on a gallium nitride single crystal substrate with  $[1-100]$  side (M side). The n type gallium nitride single crystal substrate according to claim 14 having  $[1-100]$  side (M side) with a n type obtained by performing oxygen doping during a crystal through  $[1-100]$  side (M side).

100] side and by which the oxygen dope was carried out.

[Claim 17] Supplying material gas which contains a gallium raw material, a nitrogen material, oxygen, or an oxygen compound, and does not contain Si compound on a substrate of materials other than gallium nitride, or C side gallium nitride substrate. By making c shaft orientations carry out vapor phase epitaxy of the gallium nitride crystal, generating facet surfaces other than C side, and maintaining an un-C side facet surface, Polish removes a facet surface from a crystal obtained by performing oxygen doping during a crystal through the un-C side facet surface concerned. A n type gallium nitride single crystal substrate which is C side n type which is obtained without removing a substrate when substrates other than gallium nitride are used, removing a substrate when C side gallium nitride substrate is used, or removing a substrate, and which has become independent and contains oxygen as a n type impurity and by which the oxygen dope was carried out.

[Claim 18] By making c shaft orientations carry out vapor phase epitaxy of the gallium nitride crystal, generating a facet surface expressed by  $[kk-2kh]$  (k and h are integers), and maintaining a  $[kk-2kh]$  facet surface, The n type gallium nitride single crystal substrate according to claim 17 which is C side n type which was obtained by having performed oxygen doping during a crystal through a  $[kk-2kh]$  facet surface, and having removed a  $[kk-2kh]$  facet surface by polish, and which has become independent and contains oxygen as a n type impurity and by which the oxygen dope was carried out.

[Claim 19] By having and carrying out crystal growth of the facet surface which consists of [11-22] side, The n type gallium nitride single crystal substrate according to claim 18 being C side n type which was obtained by having performed oxygen doping and having removed [11-22] from the [11-22] facet surface concerned by polish, and which has become independent and contains oxygen as a n type impurity and by which the oxygen dope was carried out.

[Claim 20] By making c shaft orientations carry out vapor phase epitaxy of the gallium nitride crystal, generating a facet surface expressed by  $[k-k Oh]$  (k and h are integers), and maintaining the  $[k-k Oh]$  facet surface, Perform oxygen doping during a crystal through the  $[k-k Oh]$  facet surface, and the  $[k-k Oh]$  facet surface by polish. The n type gallium nitride single crystal substrate according to claim 17 being C side n type which was obtained by having removed, and which has become independent and contains oxygen as a n type impurity and by which the oxygen dope was carried out.

[Claim 21] By having and carrying out crystal growth of the facet surface which consists of [1-101] side, The n type gallium nitride single crystal substrate according to claim 20 being C side n type which was obtained by performing oxygen doping and removing [1-101] side from the facet surface concerned, and which has become independent and contains oxygen as a n type impurity and by which the oxygen dope was carried out.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the oxygen doping method of the gallium nitride (GaN) monocrystal substrate crystal used for the light emitting diode which consists of a 3-5 fellows nitride based compound semiconductor, light-emitting devices, such as a semiconductor laser, and an electron device. It is impurity doping to the GaN crystal in the GaN thin film growth and GaN bulk crystal growth which carry out EPI growth on a substrate itself. It is generally expressed as a nitride based compound semiconductor because the thin film laminated may laminate not only a GaN thin film but the 3 yuan mix crystal film and 4 yuan mix crystal film which added ingredients, such as In, P, As, and —, to this. The active layer which generates light is GaInN. However, a subject is GaN. Since there is also an ingredient of \*\*\*\*, it has been correctly described as the

nitride system, therefore — in future description — a GaN system device and a GaInN system device — although expressed, the same thing is very needed.

[0002]

[Description of the Prior Art] The light-emitting device using a nitride system semiconductor begins blue LED, and utilization is already made. Conventionally, as for the light-emitting device using a nitride system semiconductor, sapphire was used as a substrate. On a single crystal sapphire substrate, a GaN layer, a GaInN layer, etc. are grown epitaxially and it is considered as an epiwafer. It is Si which is used as a n type dopant to GaN. A GaInN-LED device is produced according to a wafer process on an epiwafer. Sapphire is the strong, extremely stable substrate. A GaInN layer carries out EPI growth to a GaN layer or a pass good on it at a sapphire substrate top. The blue LED of a GaN system is made on the sapphire substrate even now, sapphire ( $\alpha$ -aluminum  $_{2}O_{3}$ ) and GaN — a grating constant — being different (mismatch) — a GaN layer still grows well on a sapphire substrate. And a GaN layer does not deteriorate in spite of existence of a great rearrangement, but is strong.

[0003]Since sapphire makes the single crystal of a trigonal system, a GaN thin film is grown up on the C side. Since a crystal system differs between sapphire and GaN, they cannot grow GaN epitaxially only on C side which has symmetry 3 times. Therefore, each GaInN-LED which is used now and has a track record is a sapphire substrate of C side from the set of the thin film which grew up to be a c shaft orientations.

[0004] That is, each epilayer, such as GaN, a GaInN thin film, etc. on a sapphire side, is carrying out C side growth. As long as sapphire is used for a substrate, only C side growth can be performed. Having grown epitaxially in other plane directions was impossible. Therefore, each GaInN-LED and GaInN-LD which are manufactured now and used are a pile about those, such as GaN of C side growth, and a GaInN layer, and the thin film of other plane directions does not exist. However, about ELO (epitaxial lateral overgrowth) or pendo-epi fields other than C side appear in an end by stages in the middle of growth, and it is not the limitation.

[0005] Although lattice mismatching is large and sapphire and GaN have many defects, the defect in which have the security near ceramics and a defect does not grow up to be increases GaN, and does not necessarily brittleness-ize it. Although it is abundant defect density, it is long lasting. GaN-LED already has a thick track record, and high evaluation is made.

[0006]However, a sapphire substrate has some faults. A sapphire substrate is very hard and there is no cleavage plane. Therefore, after forming a device on a wafer according to a wafer process, when starting for a chip,

cleavage cannot separate. There is no other way but to cut (dicing). It becomes a high cost for a dicing process. [0007]In the case of LED, it is still good, but in the case of LD (semiconductor laser), the mirror surface which makes a resonator is required for the both sides of an active layer. Since there are not \*\* and a cleavage plane, a mirror surface cannot be formed by natural cleavage. It is necessary to process the end face evenly [ it is accurate and ] smoothly by gas phase etching, such as RIE (reactive ion etching), etc., and to take out a mirror surface. This is not easy work. It must be processed for every chip and is complicated work. It is the cause by which the work of resonator forming pushes up the manufacturing cost of GaN system-LD.

[0008] Furthermore, it cannot be said that it forms an electrode in the bottom since sapphire is an insulator. p electrode and n electrode must be formed in the upper surface. It is necessary to laminate a some layers n type layer on a sapphire substrate. Since current flows horizontally, a n type conductive layer must be formed thickly. On the laminated n type layer, a p type layer is stacked and pn junction is formed. Although p electrode is naturally attached to the p type layer on the upper surface, remove a little p type layer of a peripheral part, a n type layer is made to expose, and there is complicatedness of carrying out ohmic junction of the n electrode to the portion. A routing counter and process time increase and it becomes a high cost. The area of the necessity of forming an electrode in the same side two places to a required chip becomes large. Cost escalation was caused also from the point. The above faults are unconquerable although LED of a GaN system of a sapphire substrate has a track record.

[0009]The ideal substrate which can solve such a problem is a GaN single crystal substrate. Since epilayers, such as GaN and GaInN, are made to deposit, if it is a GaN board, there will be no problem of the mismatch of a crystalline lattice. If n type GaN can be made to it, it will become possible to take a n type electrode from the bottom of a chip. If p electrode and n electrode can be distributed up and down, device fabrication will also become easier, and in mounting to a package, wirebonding also becomes easy. Required chip areas are reducible.

[0010] Rather than anything, since there is cleavage in GaN, a wafer can be cut down for a chip by natural cleavage at it. However, there is a cleavage plane in the direction of the neighborhood of an equilateral triangle, and it is not a cleavage plane on a rectangle. Therefore, the chip of rectangular shape cannot be started only by cleavage. Unlike the point Si semiconductor and a GaAs semiconductor, it is a disadvantageous point. However, the part can easily cut chip separating by cleavage. Therefore, forming processing by dicing is reduced. When

using it with a semiconductor laser (LD), the mirror surface of the indispensable resonator can be made by cleavage. If a flat smooth mirror surface is made by cleavage, GaInN system blue LD should be able to be made more simply.

[0011] However, it was quality and the GaN single crystal of the large area had not been raised for a long time. Since a GaN board could not be obtained, it was impossible to produce LED of a GaInN system and LD on a GaN board. Therefore, LED on a practical GaN board and LD were not able to be produced.

[0012] Since the steam pressure of nitrogen is high, a GaN crystal cannot be made from the usual Czochralski method of attaching and pulling up a seed crystal to the crucible into which GaN melt was put. Only a small thing can be manufactured, although ultra-high pressure can be applied and a GaN single crystal can be compounded. It is impossible to grow up the GaN crystal of a very practical size. A GaN single crystal cannot be made with the boat method which puts in and carries out heat melting of the polycrystal into the boat enclosed with the quartz tube, and is solidified from an end, either. The large-sized substrate of GaN was not able to be manufactured by other crystal growth art, either.

[0013] However, recent years come, the technique of growing up the single crystal of GaN with vapor phase growth is proposed, and various improvement is made. Since there is no large-sized GaN board, the substrate of a dissimilar material is used. The single crystal layer of GaN is deposited on the substrate with the same vapor phase synthetic method as growth of thin film. Although vapor phase growth is originally a method for growth of a thin film, a thick crystal layer is obtained by maintaining growth over time. If a thick GaN crystal grows, the substrate of the simple substance of GaN will be made by removing a substrate by etching or polish. A very much good GaN crystal cannot be obtained only by, of course carrying out vapor phase synthesis simply. A lot of devices are required.

[0014] Vapor phase synthesis has some different methods. Each of these is the techniques developed in order to grow up the thin layer of GaN on a sapphire substrate. Metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) which uses an organic metal (for example, trimethylgallium TMG) and ammonia as a raw material, HVPE (hydride vapor phase epitaxy) which puts a gallium simple substance into a boat, oxidizes with HCl gas, and is set to GaCl. There are a MOC method (organic-metal-salt ghost vapor phase growth) which makes HCl react to an organic metal, makes GaCl and is made to react to ammonia, and the sublimating method which is made to heat and sublimate GaN polycrystal and is made to deposit on a substrate. It can use for making it grow up on a sapphire substrate, and manufacturing GaInN system LED of point \*\*. Each has the strong point and demerit.

[0015](1) Metal-organic chemical vapor deposition (the MOCVD method)

Among those, the MOCVD method is used best. In the reactor of a cold wall, by spraying the sapphire substrate which heated the material gas which diluted TMG and ammonia with hydrogen, a reaction is made to cause promptly on a substrate and GaN is compounded. Since this sprays a lot of gas and only the part contributes it to GaN thin film formation, the remainder becomes useless. Yield is low. A growth rate cannot be enlarged, either. Although it is good for formation of the GaN thin layer which makes a part of LED, it is not fit for stacking a thick GaN crystal layer. Since the carbon contained in an organic metal at it mixes as an impurity, the characteristic may be dropped.

[0016](2) Organic-metal-salt ghost grown method (the MOC method)

The MOC method makes TMG and HCl react in a hot wall type reactor, once makes GaCl, is made to react to ammonia near the substrate which made this heat, and is set to GaN. Since this method passes through GaCl, there is less carbonaceous mixing than the MOCVD method, but it still has carbon mixing, and may cause the fall of electron mobility, etc.

[0017](3) Hydride vapor phase growth (the HVPE method)

The HVPE method uses Ga simple substance as a raw material. Drawing 1 explains. The heater 2 is installed in the circumference of the hot wall type reactor 1. The gas introducing pipes 3 and 4 for introducing two kinds of material gas into the upper crowning of the reactor 1 are formed. The Ga boat 5 is established in the internal headroom of the reactor 1. The Ga melt 6 is accommodated in the Ga boat 5, and it heats with the heater 2. The opening of the upper gas inlet 3 of the reactor 1 is carried out toward the Ga boat 5. This introduces  $H_2 + HCl$  gas. The opening of another gas introducing pipe 4 is carried out in the lower part from the Ga boat 5. This introduces  $H_2 + NH_3$  gas.

[0018] The susceptor 7 is supported by the lower part of the building envelope of the reactor 1 with the axis of rotation 8, enabling free rotation rise and fall. A GaAs substrate is carried on the susceptor 7. Or if a GaAs substrate can be left and GaN can be made, a GaN board can also be carried on the susceptor 7. The susceptor 7 and the substrate 9 are heated with the heater 2. If  $HCl + H_2$  gas is supplied from the gas introducing pipe 3 and the Ga melt 6 is sprayed, the gaseous intermediate product of GaCl will be made. This contacts ammonia near the substrate heated in the inside of a furnace. The reaction of GaCl and  $NH_3$  occurs on the

substrate 9, and GaN is compounded. Since a raw material does not contain carbon, carbon does not mix in a GaN thin film, but this method has an advantage of it not being said that an electrical property is degraded. [0019](4) The sublimating method GaN cannot be done in melt, unless it applies high voltage. It will sublimate, if it heats with low pressure. This method makes GaN polycrystal heat and sublimate, and conveys the inside of space, and a substrate with a lower temperature is made to deposit it.

[0020]Furthermore, improvement of the technique of growing up a GaN thin film on a sapphire substrate is also proposed. One of the leading improving methods is described.

[0021][The lateral overgrowth method (Lateral Overgrowth)]

\*\* Usui \*\* "thick film GaN crystal growth by hydride VPE" Institute of Electronics, Information and Communication Engineers paper magazine vol.J81-C-II, No.1, p58-64 (January, 1998). [0022]\*\*\*\* has detailed explanation of the GaN growth by the lateral overgrowth method. The mask which has a stripes-like (or stripe shape) window on a sapphire substrate is attached, and GaN is grown up on it. A separate crystal grain grows out of a window, a window is exceeded, and it unites on the mask besides a window. Therefore, defect density decreases. When this attaches a GaN film on a sapphire substrate, it is a device for reducing defect density.

[0023]this invention person is advancing improvement about the manufacturing method of the GaN crystal substrate which used the HVPE method also in the vapor phase synthetic method. Since it tries to make a GaN board, a dissimilar material is used as a substrate, but if sapphire is used as a substrate, it cannot remove only sapphire. It is chemically and physically strong and only sapphire can be removed by neither polish nor etching. [0024]There is a method of using GaAs as a substrate to it. On the substrate of GaAs which has symmetry 3 times, GaN is grown up by using Ga metal, the hydrogen gas dilution HCl, and hydrogen gas dilution NH<sub>3</sub> as a raw material. Naturally it grows up to be c shaft orientations, and a grown surface is a C side. A rearrangement grows up to be a line as it is. It is extended eternally, without a rearrangement disappearing.

[0025]Then, after a GaN layer grows up to be a GaAs substrate directly or to some extent, this invention person has originated the method of carrying the mask which has the regular and arranged hole and continuing growth of GaN through mask holes, etc. This applies the lateral overgrowth method (Lateral Overgrowth) to the GaN growth on not a sapphire substrate but a GaAs substrate. For example, it is based on these people. [0026]\*\* Japanese Patent Application No. 183446 [ ten to ]

[0027]\*\*\*\* has explanation. With the mask which has a dot and a stripe window by using a GaAs (111) side as a substrate, this covers a substrate and carries out vapor phase epitaxy of the GaN film on it. Since a crystal nucleus grows independently from the isolated window and it unites on a mask, the number of defects can be reduced. Extension of a rearrangement can be cut off and little crystal of a defect can be grown up.

[0028]Vapor phase epitaxy of the GaN layer is carried out by such a method on the GaAs (111) side which has symmetry 3 times, and it becomes possible to manufacture the self-supported film which removes a GaAs substrate by etching (aqua regia) and polish, and consists only of GaN(s). It is made such and the surface of the made GaN crystal is a C side (0001). That is, (0001), it is a field GaN crystal.

[0029]Furthermore to \*\*, the GaN independence monocrystal substrate with a diameter of not less than 20 mm and a thickness of 0.07 mm or more which were produced with such a manufacturing method is proposed. This is also a GaN (0001) crystal with C side. Furthermore, this invention person's invention is started. [0030]\*\* Japanese Patent Application No. No. 171276 [ ten to ]

[0031]The GaN independence monocrystal substrate produced with \*\* and such a manufacturing method is proposed. This is also a field (0001) GaN crystal. In these inventions, since vapor phase epitaxy of the GaN is thickly carried out to a GaAs substrate, curvature is made inevitably, and what what should be done with for reducing curvature, or ? has been a problem. The condition is searched for although it may become a case where a grown surface (C side) turns into a flat field, and a notched split face. Most conductivity types have not been problems.

[0032]\*\* Kensaku Motoki, Takuji Okahisa, Naoki Matsumoto, Masato Matsushima, Hiroya Kimura, Hitoshi Kasai, Kikurou Takemoto, Koji Uematsu and Tetsuya Hirano, Masahiro Nakayama and Seiji Nakahata and Masaki Ueno, Daijirou Hara and Yoshinao, Kumagai, Akinori Koukita and Hisashi Seki, "Preparation of Large Freestanding GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaAs as a Starting Substrate", Jpn. J. Appl.Phys. Vol.40 (2001) pp.L140-143 [0033]GaN single crystal self-supported film is manufactured for the \*\* GaAs (111) crystal by the lateral overgrowth method as a substrate. This is also a GaN (0001) crystal. The diameter of thickness is a 2-inch crystal in 500 micrometers. It is said that it was a n type conductivity type. Dislocation density is  $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$ , carrier concentration is  $n = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , and it is being explained that mobility is  $170 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  and resistivity is  $8.5 \times 10^{-3} \text{ ohm cm}$ . A n type dopant is not explained.

[0034]\*\* Japanese Patent Application No. No. 144151 [ 11 to ]

[0035]Although it becomes \*\* and this invention person, it has found out that oxygen is effective as a n type

dopant for the first time. And the n type GaN self-supported film which used oxygen as the n type dopant is proposed. Furthermore, it has discovered oxygen in GaN that an activation rate is high and it is also close to 1. Since carbon (C) is a n type impurity in GaN, the flume which needs to eliminate carbon as much as possible is, therefore — being also alike — the MOCVD method which is the present mainstream is not preferred. It is claimed that the HVPE method is good.

[0036] Since GaN is a crystal of the hexagonal system (Hexagonal symmetry) which has symmetry 3 times, the notation of a crystal face is different from the case of cubic system (cubic symmetry), such as GaAs (sphealerite type). The crystal notation of a hexagonal system is described briefly. There are a method of expressing with three parameters and a method of using four parameters. Here, the expression using four parameters is used. It is considered as the first three principal-axis a-axes, a b-axis, and d axis. These principal axes are on 1 flat surface, and have constituted the central angle of 120 degrees. And it is a=b=d.

[0037] There is an axis which intersects perpendicularly with both a b and d. This is called c axis. C axis is original to an a-axis, a b-axis, and d axis. There is a crystal face of parallel a large number. The section in which it counts from the starting point of the crystal face, and the 1st crystal face cuts an a-axis, a b-axis, d axis, and c axis presupposes that it is in the distance of a/h, b/k, d/m, and c/n from the starting point. When the positive portion of these axes was not able to be cut, it extended on the contrary. — A crossing with a, -b, and -d is considered. h, k, m, and n are certainly integers. He promises the indices of crystal plane in that case as what is written to be  $(hkmn)$ .

[0038] Restriction rule  $h+k+m=0$  [geometric in the index about the three principal axes a, b, and d] exists. The index n of a crossing with c axis is free. Since it is a custom which cannot go a comma into expression of indices of crystal plane, what put four integers of positive/negative in the parenthesis serves as a notation. It is a rule of mineralogy that a negative number draws and expresses an upper line on a number. Since it is not made, minus numerals are attached and expressed in front here.

[0039] Individual side expression is expressed by  $(hkmn)$ . It is blanket side expression which is expressed by  $\langle hkmn \rangle$ . It is a comprehensive expression which includes all the plane directions which can be changed by the symmetry operation of the crystal.

[0040] There is expression which indicates a line direction to be a plane direction independently.  $[hkmn]$  expresses the individual direction. This means the direction which intersects perpendicularly with an individual plane direction  $(hkmn)$ . The blanket direction display is  $\langle hkmn \rangle$ . This is a set of all the individual directions which can reach by the symmetry operation which a crystal allows from an individual direction  $(hkmn)$ .

[0041] C side is the most typical field. It can be said that all GaN(s) produced by old crystal growth are C side growth. When using different-species monocrystal substrates, such as sapphire and GaAs, since a symmetry side must be used 3 times, the field which grows on it is limited to C side. There are two fields important in addition to C side  $(0001)$ .

[0042] One is  $(1-100)$  side. This is a cleavage plane. Although it is a field vertical to C side, this is a set of six individual sides. All of  $(1-100)$ ,  $(10-10)$ ,  $(01-10)$ ,  $(-1100)$ ,  $(-1010)$ , and  $(0-110)$  are called M side. The cleavage plane has accomplished the angle of 60 degrees mutually, and does not intersect perpendicularly.

[0043] The field where one more is important is  $(11-20)$  side. There is a common name also in this and it is called A side. A side is not a cleavage plane. A side is also a general term for six individual sides. All of  $(11-20)$ ,  $(1-210)$ ,  $(-2110)$ ,  $(2-1-10)$ ,  $(-12-10)$ , and  $(-1-120)$  are called A side.

[0044] Although C side is decided uniquely, A side and M side have a thing of three different directions. A certain A side and a certain M side intersect perpendicularly. Therefore, A side, M side, and C side can constitute the group of the field which intersects perpendicularly. This invention person [0045]\*\* Japanese Patent Application No. No. 147049 [ten to ] has proposed the GaN device which has a cleavage plane (M side) in the neighborhood. This is also a GaN crystal which uses C side as the surface. Since it was the invention which makes an issue of a cleavage plane, it mentioned here. It is proposed [ that the device for reducing penetration dislocation is also various, and ]. This invention person [0046]\*\* By making it grow up to be c shaft orientations, not carrying out mirror plane growth of the C side, and holding facet surfaces other than C side, Japanese Patent Application No. No. 273882 [ 11 to ] sweeps and brings near a rearrangement by a facet, and is reducing the rearrangement. Although while this maintains a facet surface is said, it is C side growth on the average. Furthermore, he is this invention person. [0047]\*\* The application for patent No. 207783 [ 2000 to ] has discovered the character in which a field and the penetration dislocation in GaN cross at right angles, and extends. If it is C side growth, penetration dislocation is extended to c shaft orientations. Then, this invention starts GaN which carried out C side growth to A plane direction, A side growth is carried out on it, or it starts GaN which carried out C side growth to M plane direction, and proposes the elaborate method of carrying out M side growth on it. It is the skillful invention of starting in respect of C after that, and obtaining the GaN crystal of low dislocation.

[0048] It has advocated that only this conventional technology \*\* and \*\* make it grow up fields other than C side

for the first time. Although the purpose was different, since it was the first invention that perceived the plane direction, it was introduced here.

[0049]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The GaN vapor phase growth to a sapphire substrate top is growing up C side as the upper surface without exception. When growing up GaN on the 3 times symmetry plane of a sapphire substrate (alpha-aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), C side turns into a mirror plane with symmetry 8 times, and it is the easiest to grow up it. Therefore, GaInN-LED on the sapphire substrate which is manufactured now and used, and GaInN system-LD are the piles of the GaN layer of C side, and a GaInN layer.

[0050] It is grown up so that C side may turn into the surface, also when using GaAs as a substrate, and also when it is the same and GaN is grown up on the 3 times symmetry plane (111) of GaAs, this invention person wants to use oxygen (O) as a n type dopant of GaN. When it was going to dope oxygen, this invention person discovered not going into a grown surface (C side) easily recently.

[0051] This is not an intelligible phenomenon. Therefore, nobody noticed till these days, this invention person analyzed the presentation of the surface of a GaN sample which carried out C side growth by SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). This is the method of asking for the abundance ratio of the substance which exists in a specimen surface, by counting the number of the secondary ions which accelerate ion (primary ion), hit against a sample, and are begun to beat from a sample. Resolution was not enough, and since the ion beam had remarkable breadth, it was emitted at the time of the start from the range with a wide secondary ion. Then, it was visible as if oxygen was doped by C side, since the secondary ion of oxygen had also come out from the sample face.

[0052] However, if the resolution of SIMS is raised by extracting a beam, it is understood that it is unexpected. When C side which carried out surface roughening is seen finely, it may grow up there being much unevenness (facet) other than C side portion, and holding an inclined plane. A secondary ion is emitted also from a concavo-convex portion also from C side. When C side and the uneven part (facet) were distinguished and the oxygen secondary ion was measured, it turned out that oxygen hardly comes out from C side. Even when were converted and oxygen densities other than C side were  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , it turned out that the oxygen density in C side on the same crystal surface is less than  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . That is, it is that there are no less than 50 times as many differences in the capability to incorporate oxygen. An oxygen secondary ion does not come out from C side, but, in fact, is emitted from the facet.

[0053] When the growing condition was changed, the sample made into C side of a whole surface mirror plane was created and it analyzed in SIMS from the surface, too, oxygen was less than  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , and concentration was low.

[0054] I hear that oxygen is hardly doped by C side, and saying has it in it. It is C side growth and oxygen goes into oxygen not going into C side automatically because there are facet surfaces other than C side. Such a thing is understood for the first time.

[0055] Since the single crystal is growing, every portion within a field of crystal orientation is the same. The portion of a facet also has the structure where the upper part becomes c axis. Therefore, it has grown to be c shaft orientations. Although it is so, I hear that the field exposed on the surface is not a C side, and it has it. And it is not based on the internal crystal structure of the part whether the oxygen contained in material gas is incorporated in a crystal, and it is based on a microscopic structure of the surface at the time of crystal growth itself. If the surface leans and it is exposed of fields, for example, M side, and A sides other than C side, it will be said that oxygen is incorporated according to the original oxygen adsorption capability which the field has.

[0056] The portion which serves as a facet in growth of GaN continues along an average growth direction in many cases. A facet does not repeat disappearance and generating frequently. For example, when carrying out crystal growth to c shaft orientations, a facet surface is maintained, I hear that GaN grows up to be c shaft orientations, and it is in a lengthwise direction. Therefore, when an oxygen density is measured to the depth direction of a crystal in c shaft orientations combining SIMS and etching, oxygen density distribution shows the same dispersion in every depth generally. Therefore, also in C side growth, oxygen is doped because microscopic facet surfaces other than C side exist.

[0057] Such a thing is not yet known by the specialist of the field, either. this invention person etc. will not clarify without \*\* the reason GaN which carried out the oxygen dope becomes a n type. Oxygen will replace a nitrogen site and will become a n type impurity. However, it is not yet in use to use oxygen as a n type dopant in GaN. this invention person only claims. Silicon (Si) is in use as a n type dopant in GaN. It is thought that Si replaces a gallium (Ga) site and becomes a n type. The actual condition is that the idea of using oxygen as a n type dopant is not found other than this invention person. It is not yet known that there is a plane direction dependency in an oxygen dope at it. Since GaN growth grows from the dissimilar material which has symmetry 3 times, only growth

which certainly uses C side as the surface is performed. However, oxygen hardly goes into C side from the aforementioned experiment. Therefore, if it persists in C faced mirror side growth, oxygen cannot be doped by the concentration of a request. I hear that saying cannot make the n type GaN board of desired resistivity, and there is. Based on such new discovery, this invention proposes the GaN crystal growth method which can dope oxygen efficiently.

[0058]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating a detailed examination, such as changing a grown surface and growing up it, it turned out that uptake quantity of oxygen has a plane direction dependency. A result of this invention person's experiment discovered that there was a plane direction dependency of oxygen doped quantity. Although it did not go into C side at it, it understood that I do not hear that oxygen does not go into any plane directions. A field into which oxygen goes easily except C side (doped) exists. It has turned out that a plane direction which is easy to carry out an oxygen dope has a thing of two kinds greatly.

[0059] It is the following plane directions.

(1)  $[kk-2kh]$  ( $k$  and  $h$  are integers)

It turns out that  $[11-20]$  side shows a prominent effect especially. Incorporation efficiency of oxygen is large also in respect of  $[11-22]$ . It seems that incorporation efficiency of oxygen tends to fall as it becomes high indices of crystal plane.

[0060](2)  $[k-k\ 0h]$  ( $k$  and  $h$  are integers)

In particular, an effect with prominent  $[1-100]$  side is shown. Incorporation efficiency of oxygen is large also in respect of  $[1-101]$ . It seems that there is a tendency for incorporation efficiency of oxygen to fall as this plane direction also becomes high indices of crystal plane.

[0061] That is, there is a thing, such as peculiar oxygen doping capability, in a field  $[hkmn]$ , and a function of OD  $[hkmn]$  can express this.

[0062] Although details of OD  $[hkmn]$  are not yet known well,  $OD[hkmn] > OD[0001]$  can be said about fields  $(hkmn)$  other than C side. That is, I hear that oxygen doping is the most difficult field, and C side has it.

[0063] About A side  $[11-20]$ , it is  $OD[11-20] > 50OD[0001]$ . Rather than C side, I hear that it is easy to carry out oxygen doping of the A side 50 or more times, and there is.

[0064] Also about M side  $[1-100]$ , it is  $OD[1-100] > 50OD[0001]$ . It is easy to carry out oxygen doping of the M side 50 or more times [ side / C ].

[0065] In order to perform oxygen doping, doping can be efficiently done by carrying out crystal growth so that it may have fields other than C side in the upper surface. In order to dope by this method, in a field whose histories of crystal growth are fields other than C side, oxygen doping is made within a bulk crystal.

[0066] The whole surface does not necessarily need to be these crystal faces (except for C side). It may only exist in a form of a facet surface selectively. When C side growth portion exists widely, of course, oxygen incorporation efficiency in the portion is falling.

[0067] As for the plane direction dependency of oxygen incorporation, this invention persons have just discovered the phenomenon. Details of the mechanism are still unknown. Since the methods of combination of a specific element resulting from states of a hand of combination of an atom which has come out on the surface of a crystal face differing differ, it is thought that how an impurity is incorporated changes.

[0068] When especially a GaN(0001) Ga side turns into a grown surface, what a mechanism by which oxygen hardly goes into a nitrogen site into which it should go as a n type carrier is committing is conjectured. These phenomena are universal phenomena seen when what kind of substratum substrates, such as sapphire, SiC, and GaN, and a seed crystal are used, though natural.

[0069]

[Embodiment of the Invention] As for doping of oxygen, it is most effective to include water in the material gas in crystal growth. In HVPE, water is included in ammonia ( $NH_3$ ) and hydrogen chloride gas (HCl). An oxygen dope may be carried out by the moisture contained from the first, even if water is contained in  $NH_3$  and HCl as an impurity from the first in many cases, especially it does not add water to material gas. However, in order to perform oxygen doping stably, it is desirable to add a little water to material gas quantitatively.

[0070] According to the thought of this invention, it divides to the method of carrying out oxygen doping efficiently mostly, and there are two techniques. One is a thing to grow up in the direction of [ other than C axis ] (un-C axis growth) and to do, and another is making C shaft orientations carry out facet growth. That is, they are un-C axis growth and facet C axis growth.

[0071] (Shell) How to manufacture the monocrystal ingot which carried out crystal growth fields other than C side, and was extended to the plane direction using the seed crystal which has fields  $[hkmn]$  other than a [un-C axis growth] C side in the surface (upper surface). When the method of a shell is maintained as it was and

carries out crystal growth of the crystal face [hkmn] of a seed crystal, on the whole surface, oxygen doping is made efficiently.

[0072]For example, on the whole seed crystal surface, [1-100] side (M side) or oxygen doping efficient when it is generally the [k-k 0h] side (k and h are integers) is performed.

[0073][11-20] (A side) --- or generally also in a [kk-2kh] side (k and h are integers), it is the same. The oxygen dope efficiency in this case is simply. [0074]OD=OD[hkmn]

[0075]Be alike is expressed symbolically. This method has some problems in performing, although the principle is simple. The GaN single crystal with the surfaces other than C side does not exist naturally, and cannot be manufactured with vapor phase epitaxy from a different-species board, either. GaN grown up on the 3 times symmetry plane of sapphire used for LED or LD now and a GaInN thin film are C side crystals. When it is made to grow up on a sapphire substrate like point \*\*, sapphire cannot be removed and a GaN crystal simple substance cannot be obtained.

[0076]When vapor phase epitaxy is carried out on a GaAs (111) side, a GaN crystal with C side grows. Since a GaAs substrate is removable with aqua regia, the simple substance single crystal of GaN is obtained. However, the surface also of the crystal is a C side. The crystal of thick GaN is made, for example, the single crystal which cuts to A plane direction and has A side in the surface is made, and let this be a seed crystal. Thus, the previous process of making a seed crystal with fields other than C side is needed.

[0077](Second) How to make it grow up so that it may have facet surfaces other than C side if it sees micro although the crystal which uses a [facet C axis growth] C side as the upper surface is grown up.

[0078]Even if the average crystal face on the surface of a seed crystal is a C side, when it grows up with facet surfaces other than C side micro, as for the method of the second, the effect which dopes oxygen through a facet surface is acquired.

[0079]As a concrete facet surface, there are [k-k 0h] sides (k and h are integers), such as [1-101] side. These are the fields which made M side incline. Since the M side itself is vertical to C side, a facet surface does not become.

[0080]Or there are [kk-2kh] sides, such as [11-22] side, etc. These are the fields which made A side incline. Since the A side itself is vertical to C side, the facet surface in C side growth does not become. This is a case where a single facet surface is included in C side.

[0081]Since single but a GaN crystal has symmetry in the circumference of c axis 6 times, these fields are sets of six individual sides. Even if it is a single field, a 6 \*\*\*\*-like hole (pit) and a 6 \*\*\*\*-like projection can be formed on C side. Although all fields may not appear, a 3 pyramid-like hole, the hole of a projection or the shape of variant 5 \*\*\*\*, and a projection are still formed.

[0082]Although this is a case where a single facet surface is included, an oxygen dope can be validated by carrying out C side growth which includes two or more facet surfaces. For example, oxygen doping can be carried out by carrying out crystal growth including two or more facet surfaces which consist of a [kk-2kh] side and a [k-k 0h] side. For example, in [11-21] side, six and [1-101] side can form right 12-sided pyramids by six. Such a hole or a projection can be formed with the combination of two fields. If three or more fields gather, the hole of a more complicated-shaped pyramid and a projection can be made.

[0083]When carrying out C side growth, holding the pit-like facet surface of reverse 6-sided pyramids (6 pyramid holes) and reverse 12 pyramid (12 pyramid holes) shape which consists of a set of a [kk-2kh] side and the [k-k 0h] side (k and h are integers), an oxygen dope can be carried out in this pit-like facet surface. This method is oxygen dope efficiency, if it is complex and existence in C side of [hkmn] side probability is written to be rho [hkmn]. [0084]OD=sigma rho[hkmn] OD [hkmn]

Thus, it can express symbolically.

[0085]The growing method of GaN can use all, such as the effective HVPE method as a growing method on the conventional sapphire substrate, the MOC method, the MOCVD method, and the sublimating method.

[0086]

[Example][Example 1 (crystal growth which uses M side (1-100) as the upper surface; drawing 2)] The surface started from the ingot of the GaN single crystal prepared the GaN seed crystal which consists of an M side (1-100) (drawing 2 (a)). On a GaAs substrate, by the lateral overgrowth method, a GaN single crystal carries out C side growth of the GaN, and carries out dissolution removal of the GaAs substrate with aqua regia. Since it is M side, it will cut in one field parallel to this direction of crystal growth.

[0087]The surface polish of this M side seed crystal has been carried out, and a damaged layer is removed and does not exist in the surface at all.

[0088]On this seed crystal, the GaN crystal was grown up by the HVPE method (drawing 2 (b)). The growing condition is as follows. About NH<sub>3</sub> which is material gas of nitrogen content, the material gas having contained about 2 ppm water was used. Water is included as an oxygen source.

[0089]– Growing temperature 1020 \*\* and  $\text{NH}_3$  partial pressure 0.2atm ( $2 \times 10^{-4}$ Pa)

– HCl partial pressure  $1 \times 10^{-2}$ atm ( $10^{-3}$ Pa)

– Growth time 6 hours [0090]Growth film thickness was set to about 500 micrometers. Then, grinding removal of the seed crystal section of a ground was carried out (drawing 2 (c)). Furthermore, the surface was ground (drawing 2 (d)). The thickness of the crystal layer made only into the growing region except for the seed crystal was about 400 micrometers.

[0091]When the electrical property of this sample is searched for by hole (Hall) measurement, the average by four points is  $\sim$  carrier concentration.  $= 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  and carrier mobility = it was a grade of  $180 \text{ Vs/cm}^2$  and was almost uniform within the crystal.

[0092]Furthermore, SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) analysis near the surface of the same sample was conducted. The measurement showed the following.

[0093]Hydrogen (H)  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  carbon (C)  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  oxygen (O)  $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  silicon (Si)  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  [0094]

Carrier concentration is  $6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , and an oxygen density is  $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , carbon (order of  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) and silicon (order of  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) which may become a n type impurity in GaN — carrier concentration (order of  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) — it is also good — it is low much. I hear that saying originates in oxygen and these carriers (electron) have it. Oxygen is working as a n type impurity and it suggests that the activation rate is quite high.

[0095]When resistivity is measured, it has quite high conductivity by the  $7 \times 10^{-3}$  omegacm grade. It can use as a GaN board of n type conductivity. That is, it becomes possible necessarily not to have to take n electrode on the upper surface like sapphire, and to take n electrode from the bottom of a n type GaN board. The sample manufactured by this example is a GaN board of the simple substance with the flat surface which is 400 micrometers in thickness. It has shape which performs epitaxial growth after that and can produce a device on a GaN board.

[0096]Comparative example 1 (crystal growth which uses C side (0001) as the upper surface; drawing 3)] The GaN seed crystal which was cut down from the ingot of the GaN single crystal and in which the surface consists of a C side (0001) side was prepared (drawing 3 (a)). Surface polarity is Ga side. The surface polish of this C side seed crystal has been carried out, and a damaged layer does not exist in the surface at all.

[0097]GaN was grown up by the HVPE method on this seed crystal. The growing condition is as follows. About  $\text{NH}_3$  which is material gas of nitrogen content like Example 1, the material gas having contained about 2 ppm water was used.

[0098]

– Growing temperature 1050 \*\* and  $\text{NH}_3$  partial pressure 0.15atm ( $1.5 \times 10^{-4}$ Pa) and HCl partial pressure  $5 \times 10^{-3}$ atm ( $5 \times 10^{-2}$ Pa) and growth time 10 hours [0099]Growth film thickness was set to about 500 micrometers (drawing 3 (b)). The surface was flat mirror-finished-surface-form voice which consists of fields (0001). It turns out that the surface after growth is also maintaining C side. Then, grinding removal of the seed crystal section of a ground was carried out (drawing 3 (c)). The thickness of the crystal layer which ground the surface and was made only into the growing region except for the seed crystal was about 400 micrometers (drawing 3 (d)).

[0100]It was incapable measurement although it was going to search for the electrical property of this sample by hole (Hall) measurement. It is because the cause cannot be measured with the measuring equipment which the GaN crystal serves as a film of high resistance, and electrical conductivity is very low and is held now. In every point, it was incapable measurement in the substrates face. That is, the electron which can move freely is scarce, carrier concentration is too low, I hear that sufficient current cannot flow and measure and there is.

[0101]Furthermore, SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) analysis near the surface of this sample was conducted. The measurement showed the following.

[0102]Hydrogen (H)  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  carbon (C)  $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  oxygen (O)  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  silicon (Si) Below  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

[0103]Thus, an oxygen density is much lower than Example 1. It turns out that it is falling to about about 1 / 100. This originates only in the difference in a plane direction (C side and M side). That is, about incorporation of oxygen, I hear that there is a remarkable plane direction dependency, and it is. It is decreasing to 10 by about 1/also about Si, and a plane direction dependency is seen also about Si. It seems that a lot of carbon and hydrogen enter into a crystal of the direction of C side growth rather. There are few \*\* and dependencies. But oxygen shows remarkable plane direction dependence.

[0104]According to this comparative example, since there is little uptake quantity of oxygen as a n type impurity, a n type carrier (electron) is not emitted but it is thought that it will become an insulator. Since the substrate of such high resistance cannot take out n electrode from the bottom, it cannot be used as a conductive substrate

of a GaN device.

[0105][Example 2 (crystal growth which uses C side (0001) as the upper surface, and maintains a pit-like facet surface; drawing 4)] The GaN seed crystal which was cut down from the ingot of the GaN single crystal and in which the surface consists of a C side (0001) was prepared (drawing 4 (a)). The polarity of this surface is Ga side. The surface polish of this C side seed crystal has been carried out, and a surface damaged layer is removed and does not exist at all.

[0106]On this seed crystal, GaN was grown up by the HVPE method. The growing condition is as follows. About NH<sub>3</sub> which is material gas of nitrogen content, the material gas having contained about 2 ppm water was used.

[0107]- Growing temperature 1030 \*\* and NH<sub>3</sub> partial pressure 0.2atm (2x10<sup>-4</sup>Pa)

- HCl partial pressure 1x10<sup>-2</sup>atm (10<sup>3</sup>Pa)

- Growth time 5 hours [0108]Growth film thickness was set to about 500 micrometers (4 (b)). The surface state was not a mirror plane of flat C side like the comparative example 1. The surface of the crystal after growth has a facet surface of a large number which consist of facets other than C side, a facet surface — glitteringly — light is reflected, and it shines and is visible. The pit-like gestalt which consists of a facet surface of the shape of reverse 6 pyramids and the shape of reverse 12 pyramids especially is seen. That is, it is a set of the pit of a pyramid. These spindle surfaces are facet surfaces. Most C sides are not seen in this sample.

[0109]The thing of various plane directions is intermingled. There are many [1-101] side, [11-22] sides, [1-102] sides, and [11-24] sides, summarizing these — [k-k 0h] (k and h are integers) and a [kk-2kh] side (k and h are integers) — as — it can express.

[0110]Then, grinding removal of the seed crystal section of a ground was carried out (drawing 4 (c)). The thickness of the crystal layer made only into the growing region except for the seed crystal was about 400 micrometers. This substrate does not have the flat surface because of a facet surface. Then, both sides were ground and it was considered as the 350-micrometer-thick substrate (drawing 4 (d)).

[0111]When the electrical property of this sample is searched for by hole (Hall) measurement, the average by four points is — carrier concentration. = 5x10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup> and carrier mobility = 170 Vs/cm<sup>2</sup>[0112]It was a \*\* grade and was almost uniform within the crystal. SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) analysis near the surface of the still more nearly same sample was conducted. The measurement showed the following.

[0113]Hydrogen (H) 2x10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup> carbon (C) 3x10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> oxygen (O) 5x10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup> silicon (Si) Below 4x10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>

[0114]Carrier concentration is 5x10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>, and an oxygen density is 5x10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>, carbon (order of 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>) and silicon (order of 10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup>) which may become a n type impurity in GaN — carrier concentration (order of 10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>) — it is also good — it is low much. I hear that saying originates in oxygen and these carriers (electron) have it. Oxygen is committing that an oxygen density and carrier concentration are comparable as a n type impurity.

It suggests that the activation rate is quite high.

[0115]When resistivity is measured, it has quite high conductivity by the 6x10<sup>-3</sup>megacm grade. It can use as a GaN board of n type conductivity. That is, it becomes possible necessarily not to have to take n electrode on the upper surface like sapphire, and to take n electrode from the bottom of a n type GaN board. If it is grown up this example maintaining facet surfaces other than C side also by growth of c shaft orientations, oxygen enters from a facet surface and it means that the n type GaN crystal of low resistance can be manufactured. The test piece concerning this example was a n type GaN board of the simple substance with the flat surface which is 350 micrometers in thickness. After that, it grew epitaxially further on the GaN substrate face, and was the shape in which device manufacturing is possible.

[0116]

[Effect of the Invention]In C faced mirror side growth of GaN performed so far, oxygen doping was almost impossible. This invention is made to perform GaN growth, making fields other than C side expose by carrying out C side growth making it grow up so that fields other than C side may turn into the upper surface, or maintaining a facet. By this invention, oxygen can be effectively incorporated into a GaN crystal. The doping quantity of oxygen is correctly controllable by deciding a plane direction. Oxygen can function effectively as a n type dopant. It is the very efficient oxygen doping method.

---

[Translation done.]

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The outline sectional view of the GaN crystal growth device by the HVPE method.

[Drawing 2] The sectional view of the GaN crystal in which the process of Example 1 of growing up a GaN layer with vapor phase growth on a GaN seed crystal with M side (1-100) is shown. As for (a), (b) is a GaN seed crystal sectional view with M side (1-100), and a GaN crystal sectional view in the state where the crystal (1-100) was grown up on the GaN seed crystal. (c) is the GaN crystal sectional view of only a growth portion from which the seed crystal was removed. (d) is a sectional view of the M side GaN crystal in the state where it ground further.

[Drawing 3] The sectional view of the GaN crystal in which the process of the comparative example 1 of growing up a GaN layer with vapor phase growth on a GaN seed crystal with C side (0001) is shown. As for (a), (b) is a GaN seed crystal sectional view with C side (0001), and a GaN crystal sectional view in the state where the crystal (0001) was grown up on the GaN seed crystal. (c) is the GaN crystal sectional view of only a growth portion from which the seed crystal was removed. (d) is a sectional view of the C side GaN crystal in the state where it ground further.

[Drawing 4] The sectional view of the GaN crystal in which the process of Example 2 of growing up a GaN layer with vapor phase growth while maintaining a facet surface on a GaN seed crystal with C side (0001) is shown. As for (a), (b) is a GaN seed crystal sectional view with C side (0001), and a GaN crystal sectional view in the state where the crystal which has many facets on a GaN seed crystal (0001) was grown up. (c) is the GaN crystal sectional view of only a growth portion from which the seed crystal was removed. (d) is a sectional view of the C side GaN crystal in the state where it ground further.

### [Description of Notations]

- 1 HVPE reactor
- 2 Heater
- 3 Material gas introducing pipe
- 4 Material gas introducing pipe
- 5 Ga \*\* (Ga boat)
- 6 Ga melt
- 7 Susceptor
- 8 Axis of rotation
- 9 Substrate
- 10 Gas exhaust

---

### [Translation done.]

### \* NOTICES \*

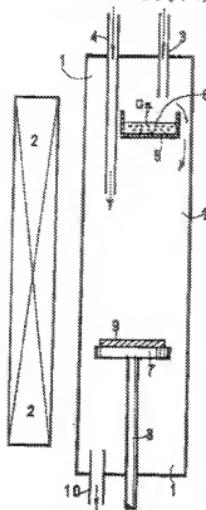
JPO and INPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]

実施例 1

(a)

(1T00)

(b)

(1T00)

(1T00)

(c)

(1T00)

(d)

(1T00)

[Drawing 3]

(80823)

103

10000

《晋书》卷三

200

50003

183

C 0 0 0 1

[Drawing 4]

文 漢 學

( 3 )

60011

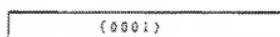
100



20



۱۰۷



[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-373864

(P2002-373864A)

(13) 公開日 平成14年12月26日 (2002.12.26)

(51) Int.Cl.  
H 01 L 21/205  
C 23 C 16/34

類別記号

F I  
H 01 L 21/205  
C 23 C 16/34

テ-レ-ト- (参考)  
4 K 0 3 0  
5 F 0 4 5

(21) 出願番号 特願2002-103723(P2002-103723)  
(22) 出願日 平成14年4月5日 (2002.4.5)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-113872(P2001-113872)  
(32) 優先日 平成13年4月12日 (2001.4.12)  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 旦願人 000002130  
住友電気工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜西丁目5番33号  
(72) 発明者 元木 錠作  
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電  
気工業株式会社伊丹製作所内  
(72) 発明者 上野 昌紀  
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電  
気工業株式会社伊丹製作所内  
(74) 代理人 100079887  
弁理士 川瀬 茂樹

最終頁に続く

(54) [発明の名称] 硫化ガリウム結晶への酸素ドーピング方法と酸素ドーピングされたn型硫化ガリウム単結晶基板

(57) [要約]

【課題】 n型ドーパントとして取り込むことができる硫化ガリウム単結晶の成長方法を提供すること。  
【解決手段】 C面以外の面を表面(上面)にもつ種結晶を用いて、ガリウム原料と窒素原料とドーピングすべき酸素を含む原料ガスを供給しながらC面以外の表面を保ちつつ硫化ガリウム結晶を気相成長させることにより当該表面を通して硫化ガリウム結晶中に酸素をドーピングする。または、C面を表面にもつ種結晶を使って、ガリウム原料と窒素原料とドーピングすべき酸素を含む原料ガスを供給しながらC面以外のファセット面を発生させ当該ファセット面を保ちつつ硫化ガリウム結晶をc軸方向に気相成長させることによりファセット面を通して硫化ガリウム結晶中に酸素をドーピングする。

実 施 方 法

(a)

(1T00)

(b)

(1T00)

(1T00)

(c)

(1T00)

(d)

(1T00)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 S<sub>i</sub> 化合物を含まずガリウム原料と酸素原料とドーピングすべき酸素を含む原料ガスを供給しつつ、C 面以外の一定方位の表面を保ちつつ塗化ガリウム結晶を気相成長させることにより、当該 C 面以外の面を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことを特徴とする塗化ガリウム結晶への酸素ドーピング方法。

【請求項 2】 【(k k - 2 k h) 面】 (k, h は整数) を保ちつつ塗化ガリウム結晶を成長させることにより、

【(k k - 2 k h) 面】を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことを特徴とする請求項 1 に記載の塗化ガリウム結晶への酸素ドーピング方法。

【請求項 3】 【(k - k 0 h) 面】 (k, h は整数) を保ちつつ塗化ガリウム結晶を成長させることにより、【(k - k 0 h) 面】を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことを特徴とする請求項 1 に記載の塗化ガリウム結晶への酸素ドーピング方法。

【請求項 4】 【(1 1 - 2 0) 面】 (A 面) を保ちつつ塗化ガリウム結晶を成長させることにより、【(1 1 - 2 0) 面】を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことを特徴とする請求項 2 に記載の塗化ガリウム結晶への酸素ドーピング方法。

【請求項 5】 【(1 - 1 0 0) 面】 (M 面) を保ちつつ塗化ガリウム結晶を成長させることにより、【(1 - 1 0 0) 面】を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことを特徴とする請求項 3 に記載の塗化ガリウム結晶への酸素ドーピング方法。

【請求項 6】 c 軸方向に塗化ガリウムを結晶成長させる場合において、S<sub>i</sub> 化合物を含まずガリウム原料と酸素原料とドーピングすべき酸素を含む原料ガスを供給しつつ、C 面以外のファセット面を発生させファセット面を保ちつつ塗化ガリウム結晶を c 軸方向に気相成長させることにより、当該ファセット面を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことを特徴とする塗化ガリウム結晶への酸素ドーピング方法。

【請求項 7】 【(k k - 2 k h) (k, h は整数) で表現されるファセット面】を発生させ、【(k k - 2 k h) ファセット面】を保ちつつ塗化ガリウム結晶を c 軸方向に気相成長させることにより、【(k k - 2 k h) ファセット面】を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことを特徴とする請求項 6 に記載の塗化ガリウム結晶への酸素ドーピング方法。

【請求項 8】 【(1 1 - 2 2) 面】からなるファセット面を有して結晶成長させることにより、当該ファセット面より酸素ドーピングを行うことを特徴とする請求項 7 に記載の塗化ガリウム結晶への酸素ドーピング方法。

【請求項 9】 【(k - k 0 h) (k, h は整数) で表現されるファセット面】を発生させ、【(k - k 0 h) ファセット面】を保ちつつ塗化ガリウム結晶を c 軸方向に気相成長させることにより、【(k - k 0 h) ファセット面】を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことを特徴とする請求項 6 に記載の塗化ガリウム結晶への酸素ドーピング方法。

して結晶中に酸素ドーピングを行うことを特徴とする請求項 6 に記載の塗化ガリウム結晶への酸素ドーピング方法。

【請求項 10】 【(1 - 1 0 1) 面】からなるファセット面を有して結晶成長させることにより、当該ファセット面より酸素ドーピングを行うことを特徴とする請求項 9 に記載の塗化ガリウム結晶への酸素ドーピング方法。

【請求項 11】 【(k k - 2 k h) (k, h は整数) と (k - k 0 h) (k, h は整数) で表現される面方位の

10 異なる 2 種類以上のファセット面】を発生させ、【(k k - 2 k h) と (k - k 0 h) のファセット面】を保ちつつ塗化ガリウム結晶を c 軸方向に気相成長させることにより、【(k k - 2 k h) と (k - k 0 h) ファセット面】を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことを特徴とする請求項 6 に記載の塗化ガリウム結晶への酸素ドーピング方法。

【請求項 12】 C 面以外の面 (非 C 面) をもつ塗化ガリウム単結晶基板の上に、S<sub>i</sub> 化合物を含まずガリウム原料と酸素原料と酸素あるいは酸素化合物を含む原料ガスを供給しつつ、C 面以外の一定方位の表面 (非 C 面) を保ちつつ塗化ガリウム結晶を非 C 軸方向に気相成長させることにより、当該 C 面以外の非 C 面を通して結晶中に酸素ドーピングを行い、非 C 面塗化ガリウム基板を除去あるいは除去しないでえられた自立しており酸素を n 型不純物として含む非 C 面 n 型である酸素ドープされた n 型塗化ガリウム単結晶基板。

【請求項 13】 【(k k - 2 k h) 面】 (k, h は整数) をもつ塗化ガリウム単結晶基板の上に、【(k k - 2 k h) 面】を保ちつつ塗化ガリウム結晶を成長させるとにより、【(k k - 2 k h) 面】を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことによってえられた n 型で【(k k - 2 k h) 面】をもつことを特徴とする請求項 12 に記載の酸素ドープされた n 型塗化ガリウム単結晶基板。

【請求項 14】 【(k - k 0 h) 面】 (k, h は整数) をもつ塗化ガリウム単結晶基板の上に、【(k - k 0 h) 面】を保ちつつ塗化ガリウム結晶を成長させることにより、【(k - k 0 h) 面】を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことによって得られた n 型で【(k - k 0 h) 面】をもつことを特徴とする請求項 12 に記載の酸素ドープされた n 型塗化ガリウム単結晶基板。

【請求項 15】 【(1 1 - 2 0) 面】 (A 面) をもつ塗化ガリウム基板の上に、【(1 1 - 2 0) 面】 (A 面) を保ちつつ塗化ガリウム結晶を成長させることにより、【(1 1 - 2 0) 面】を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことによって得られた n 型で【(1 1 - 2 0) 面】 (A 面) をもつことを特徴とする請求項 13 に記載の酸素ドープされた n 型塗化ガリウム単結晶基板。

【請求項 16】 【(1 - 1 0 0) 面】 (M 面) をもつ塗化ガリウム単結晶基板の上に、【(1 - 1 0 0) 面】 (M 面) を保ちつつ塗化ガリウム結晶を成長させることにより、

【1-100】面を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことによって得られたn型で【1-100】面(M面)を有するところを特徴とする請求項14に記載の酸素ドーピングされたn型窒化ガリウム単結晶基板。

【請求項17】 窒化ガリウム以外の材料の基板あるいはC型窒化ガリウム基板の上にガリウム原料と窒素原料と酸素又は酸素化合物を含むC化合物を含まない原料ガスを供給しつつ、C面以外のファセット面を発生させ非C面ファセット面を保ちつつ窒化ガリウム結晶をc軸方向に気相成長させることにより、当該非C面ファセット面を通して結晶中に酸素ドーピングを行うことによって得られた結晶からファセット面を研磨によって除去し、窒化ガリウム以外の基板を用いた場合は基板を除去し、C型窒化ガリウム基板を用いた場合は基板を除去あるいは基板を除去しないでえらるる自立しており酸素をn型不純物として含むC面n型である酸素ドーピングされたn型窒化ガリウム単結晶基板。

【請求項18】 [(k-k-2kh)] (k, hは整数)で表現されるファセット面を発生させ、[(k-k-2kh)] ファセット面を保ちつつ窒化ガリウム結晶をc軸方向に気相成長させることにより、[(k-k-2kh)] ファセット面を通して結晶中に酸素ドーピングを行い、[(k-k-2kh)] ファセット面を研磨によって除去したことによってえらるる自立しており酸素をn型不純物として含むC面n型である請求項17に記載の酸素ドーピングされたn型窒化ガリウム単結晶基板。

【請求項19】 【11-22】面からなるファセット面を有して結晶成長させることにより、当該【1-1-2】ファセット面より酸素ドーピングを行い【1-1-2】を研磨によって除去したことによって得られた自立しており酸素をn型不純物として含むC面n型であることを特徴とする請求項18に記載の酸素ドーピングされたn型窒化ガリウム単結晶基板。

【請求項20】 [(k-k0h)] (k, hは整数)で表現されるファセット面を発生させ、[(k-k0h)] ファセット面を保ちつつ窒化ガリウム結晶をc軸方向に気相成長させることにより、[(k-k0h)] ファセット面を通して結晶中に酸素ドーピングを行い、[(k-k0h)] ファセット面を研磨によって除去したことによって得られた自立しており酸素をn型不純物として含むC面n型であることを特徴とする請求項17に記載の酸素ドーピングされたn型窒化ガリウム単結晶基板。

【請求項21】 【1-101】面からなるファセット面を有して結晶成長させることにより、当該ファセット面より酸素ドーピングを行い【1-101】面を除去することによって得られた自立しており酸素をn型不純物として含むC面n型であることを特徴とする請求項20に記載の酸素ドーピングされたn型窒化ガリウム単結晶基板。

【発明の詳細な説明】

### 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、3-5族化合物系化合物半導体からなる発光ダイオードや、半導体レーザなどの発光デバイスや、電子デバイスに用いられる窒化ガリウム(GaN)単結晶基板結晶の酸素ドーピング方法に関する。基板の上にエビ成長するGaN薄膜成長およびGaNパルク結晶成長における、GaN結晶自体への不純物ドーピングである。窒化物系化合物半導体と一般的に表現するには、積層される層間がGaN薄膜だけでなく、これにInP, Al, ...などの成分を加えた三元混晶膜、四元混晶膜を積層することがあるからである。光を発生する活性層はGaNNである。しかし主体はGaNである。がその他の成分もあるので窒化物系と正確に述べているのである。だから以後の記述において、GaN系デバイスとかGaN系デバイスとか表現するが同一のものをさしているのである。

### 【0002】

【従来の技術】窒化物系半導体を用いた発光デバイスは、青色LEDをはじめ、既に実用化がなされている。従来、窒化物系半導体を用いた発光デバイスは、基板としてサファイアが用いられている。単結晶サファイア基板の上に、GaN層、GaNN層などをエピタキシャル成長させてエビウエハとする。GaNに対し、n型ドーピングとして利用されているものはSiである。エビウエハの上にウエハプロセスによってGaN-N-LEDデバイスを作製する。サファイアは優めて安定した堅牢な基板である。サファイア基板の上にGaN層やさらびその上にGaNN層が良好にエビ成長する。現在でもGaN系の青色LEDはサファイア基板の上に作られている。サファイア( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)とGaNは格子定数が違う(ミスマッチ)が、それでもサファイア基板の上にGaN層はうまく成長するのである。しかもGaN層は多大な位相の存在にも拘らず劣化せず堅牢である。

【0003】サファイアは三方晶系の単結晶を作るので、そのC面の上にGaN薄膜を成長させる。サファイアとGaNは晶系が異なるから3回転性のあるC面の上にしかGaNをエピタキシャル成長させることができない。だから現在使用される実績のあるGaN-N-LEDは何れもC面のサファイア基板に、c軸方向に成長した薄膜の集合からなっている。

【0004】つまりサファイア面上のGaNやGaNN薄膜などエビ層はいずれもC面成長している。サファイアを基板に使う限りC面成長しかできない。他の面方位でエピタキシャル成長することは不可能であった。だから現在製造され利用されているGaN-N-LED、GaN-N-LDはいずれもC面成長のGaN, GaINN層などを積み重ねてあり、他の面方位の薄膜は存在しない。しかしながら、ELO(エピタキシャルラジオオーバーグロース)やpendeo-epiについて

5 ては成長途中段階で端部にC面以外の面が現れ、その限りではない。

【0005】サファイアとGaNは格子不整合が大きく欠陥が多いのであるが、GaNはセラミックに近い堅牢さをもっており欠陥が成長しない、欠陥が増大して難性化するということはない。豊しい欠陥密度であるがGaN-LLEDは長寿命であり、すでに厚い実績があり高い評価がなされている。

【0006】ところがサファイア基板にはいくつかの欠点がある。サファイア基板は極めて硬くて劈開面がない。そのためウエハプロセスによってデバイスをウエハ上に形成した後、チップに切り出すときに劈開によって分離することができない。機械的に切断（ダイシング）する他はない。ダイシング工程のためにコスト高になる。

【0007】LEDの場合はそれでもよいが、LD（半導体レーザー）の場合は共振器をなすミラー面が活性層の両側に必要である。が、劈開面がないから自然劈開によってミラー面を形成することができない。RIBE（アクリティビオンエッチング）等の気相エッチングなどで端面を精度良く平坦平滑に加工してミラー面を出す必要がある。これは細難な作業でない。またチップ毎に加工しなければならず煩雑な作業である。共振器面出しの作業がGaN系-LDの製造コストを押し上げる原因になっている。

【0008】さらにサファイアは純錆体であるから、底面に電極を形成するということはできない。p電極、n電極とともに上面に形成しなければならない。サファイア基板の上にn型層を何層か構築する必要がある。電流が横に流れながらn型電極を厚く形成しなければならない。構築したn型層の上にp型層を積んでpn接合面を形成する。上面にあるp型層にp電極を付けるのは当然であるが、外端部のp型層を少し除去してn型層を露呈させて、その部分にn電極をオーフック接合するという煩雑さがある。工程数、工程時間が増えてコスト高になる。また同一面に電極を二箇所形成する必要性から、必要なチップの面積が大きくなる。その点からもコスト増大を招いていた。サファイア基板のGaN系のLEDは実績があるが、上記のような欠点を克服できないでいる。

【0009】このような問題を解決できる理想的な基板はGaN単結晶基板である。GaNやGaN系などのエビデンを堆積させるのであるから、GaN基板であれば結晶格子のミスマッチの問題は全くない。それならGaNを作ることができれば、n型電極をチップの裏面からとることが可能になる。上下にp電極、n電極を配分できればデバイス製造もより楽になるし、パッケージへの実装においてワイヤボンディングも容易になる。必要なチップ面積を削減することができる。

【0010】それによりも、GaNには劈開があるか

10 ら自然の劈開によってウエハをチップに切り出すことができる。但し劈開面は正三角形の辺の方向にあり、矩形上の劈開面でない。だから劈開だけで矩形状のチップを切り出すことができない。その点Si半導体や、GaN半導体とは違って不利な点である。しかし一部は劈開によってチップ分離できる。だからダイシングによる切り出し加工が軽減される。それに半導体レーザー（LD）とする場合に必須の共振器のミラー面を劈開によって作り出すことができるのである。劈開によって平坦平滑のミラー面ができるればGaN系青色LDをより簡単に作ることができるのはずである。

【0011】しかしながら高品質で大面積のGaN単結晶を長い間、育成することができなかつた。GaN基板を入手できないから、GaN基板の上にGaN系のLED、LDを作製するということは不可能であった。だから実用的なGaN基板上のLED、LDを作製することはできなかつた。

【0012】窓の蒸気圧が高いので、GaN単結晶を入れたるつぼに種結晶を付けて引き上げるという通常の引き上げ法ではGaN結晶を作る事はできない。超高圧を掛けてGaN単結晶を合成することはできるが小さいものしか製造することができない。とても実用的大なさのGaN結晶を成長させることは不可能である。また石英管に封入したポートの中に多結晶を入れて加熱溶解し端から掘化してゆくポート法でもGaN単結晶を作ることはできない。その他の結晶成長技術によってもGaNの大型の基板を製造することはできなかつた。

【0013】ところが近年になって気相成長法によってGaNの単結晶を成長させるという手法が提案され様々な改良がなされている。大型GaN基板がないでの製機材料の基板を使う。その基板の上に薄膜成長と同様の気相合成法によってGaNの単結晶を堆積してゆく。気相成長法は本来は薄膜の成長のための方法であるが、時間を掛けて成長を持続することによって厚い結晶層が得られる。厚いGaN結晶が成長したら基板をエッチングや研磨によって除去することによってGaNの単体の基板ができる。もちろん単純に気相合成するだけではなく良質のGaN結晶を得る事はできない。いくつもの工夫が必要である。

40 【0014】気相合成といつても幾つかの異なる方法がある。これらはいずれもサファイア基板の上にGaNの薄膜を成長させるために開発された手法である。有機金属（例えばトリメチルガリウムTMG）とアンモニアを原料とする有機金属気相成長法（MOCVD）、ガリウム単体をポートに入れてHClガスによって酸化しGaNとするHVPE（ハイドライド気相エピタキシー）や、有機金属とHClを反応させGaNを作りアンモニアと反応させるMOC法（有機金属塩化物気相成長法）、GaN多結晶を加熱し昇華させて基板へ堆積させる昇華法というのである。サファイア基板の上に成長さ

7  
せて先述のGaNN系LEDを製造するのに用いることができる。それぞれに技術と短所がある。

【0015】(1) 有機金属気相成長法(MOCVD法)

そのうちで最もよく利用されているのはMOCVD法である。コールドウォールの反応炉において、TMGとアンモニアを水素で希釈した原料ガスを加熱したサファイア基板に吹き付けることによって基板上で直ちに反応を起こさせてGaNを合成する。これは大量のガスを吹き付けてその一部だけがGaN薄膜形成に寄与するので残りは無駄になる。収率が低い。成長速度も大きくなることはできない。LEDの一部をなすGaN薄膜の形成にはよいが、厚いGaN結晶層を構むのには向いていない。それに有機金属に含まれる炭素が不純物として混入するので特性を落とす場合がある。

【0016】(2) 有機金属炭化物成長法(MOC法)  
MOC法はホットウォール型反応炉においてTMGとHC1を反応させ一旦GaNC1を作り、これを加熱させた基板の近くでアンモニアと反応させGaNとする。この方法はGaNC1を経るのでMOCVD法よりも炭素の混入が少ないがそれでも炭素混入があり、電子移動度の低下などを招く場合がある。

【0017】(3) ハイドライド気相成長法(HVPE法)

HVPE法は、GaN単体を原料とする。図1によって説明する。ホットウォール型反応炉1の周囲にはヒータ2が設置されている。反応炉1の上部頭部に2種類の原料ガスを導入するためのガス導入管3、4が設けられる。反応炉1の内部上方空間にGaNポート5を設ける。GaN液BをGaNポート5に吸引しヒータ2によって加熱する。反応炉1の上方のガス導入口3はGaNポート5に向かって開口している。これはH<sub>2</sub>+HClガスを導入する。もう一方のガス導入管4はGaNポート5より下方で開口している。これはH<sub>2</sub>+NH<sub>3</sub>ガスを導入する。

【0018】反応炉1の内部空間の下方にはサセブタ7が回転軸8によって回転障壁自在に支持される。サセブタ7の上にはGaN基板を載せる。あるいはGaN基板から出発しGaNを作ることができ、サセブタ7の上にGaN基板を載せることもできる。ヒータ2によってサセブタ7や基板9を加熱する。HCl(+H<sub>2</sub>)ガスをガス導入管3から供給しGaN液Bに吹き付けるとGaNC1というガス状の中間生成物ができる。これが炉内を下落して加熱された基板の直近でアンモニアと接触する。基板9の上でGaNC1とNH<sub>3</sub>の反応が起こってGaNが合成される。この方法は原料が炭素を含まないからGaN薄膜に炭素が混入せず電気特性を劣化させることがない、という利点がある。

【0019】(4) 置換法  
GaNは高圧を掛けないと融液にできない。低圧で加熱すると昇華してしまう。この方法は、GaN多結晶を加

熱し昇華させて空間中を輸送し、より温度の低い基板に堆積せるものである。

【0020】さらにサファイア基板の上に、GaN薄膜を成長させる手法の改良も提案されている。有力な改良法の一つを述べる。

【0021】[ラテラルオーバーグロース法(Lateral Overgrowth)]

①碓井彰「ハイドライドVPEによる薄膜GaN結晶の成長」電子情報通信学会論文誌vol. J81-C-11, No. 1, p58~64 (1998年1月)。

【0022】などにラテラルオーバーグロース法によるGaN成長の詳しい説明がある。サファイア基板の上に構造(或いはストライプ状)の窓のあるマスクを付けその上にGaNを成長させる。窓の中から別個の結晶粒が成長し窓を越えてゆき窓の外のマスクの上で合体する。そのために欠陥密度が減少する。これはサファイア基板の上にGaN膜を付ける際において欠陥密度を減らすための工夫である。

【0023】本発明者は気相成長法の中でもHVPE法を利用したGaN結晶基板の製造方法について改良を進めている。GaN基板を作ろうとするのから異種材料を基板にするが、サファイアを基板とするとサファイアだけを除く事ができない。化学的にも物理的にも堅牢で、研磨やエッティングでサファイアだけ除去できないのである。

【0024】それに対して、基板としてGaNを用いるという方法がある。3回反射性のあるGaNの基板の上に、GaNと水素ガス希釈HCl1、水素ガス希釈NH<sub>3</sub>を原料としてGaNを成長させる。当然にc軸方向に成長し成長面はC面である。そのままでは軸位が線状に成長してゆく。軸位が消える事なく永久に伸びてゆく。

【0025】そこでGaN基板へ直接に成りはある程度GaN層が成長したあと多段の規則正しく配列された穴を有するマスクを載せてマスク穴を通じてGaNの成長を続ける方法などを本発明者は提案している。これはサファイア基板ではなく、GaN基板上のGaN成長にラテラルオーバーグロース法(Lateral Overgrowth)を適用したものである。例えば本出願人による

40 ②特願平10-183448号

【0027】などに説明がある。これはGaNの(111)面を基板としてドット、ストライプ窓のあるマスクによって基板を覆い、その上にGaN膜を気相成長させるものである。孤立した窓から結晶核が独立に成長しマスクの上で合体するから欠陥の少ない結晶を成長させることができる。

【0028】そのような方法によって三回反射性のあるGaNの(111)面の上にGaN膜を気相成長させ、GaN基板をエッティング(王水)、研磨によって

除去しGaNのみからなる自立膜を製造することが可能となる。そのようにしてできたGaN結晶は表面がC面(0001)である。つまり(0001)面GaN結晶である。

【0029】さらに⑩には、そのような製造方法で作製した2.0mm以上の直径、0.07mm以上の厚さをもつGaN自立單結晶基板を提案している。これもC面をもつGaN(0001)結晶である。さらに本発明者の発明にかかる

【0030】⑪特願平10-171276号

【0031】も、そのような製造方法で作製したGaN自立單結晶基板を提案する。これも(0001)面GaN結晶である。これらの発明においては、GaN基板にGaNを厚く気相成長させるからどうしても反りがでてしまい、反りを減らすにはどうすればよいのか?ということが問題になっている。また成長面(C面)が平坦な面になる場合とギザギザな粗面になる場合があるがその条件などを求めている。導電型は殆ど問題になっていない。

【0032】⑫Kensaku Motoki, Takuji Okahisa, Naoki Matsumoto, Masato Matsushima, Hiroya Kimura, Hitoshi Kasai, Kikuro Takemoto, Koiji Uematsu, Tetsuya Hirano, Masahiro Nakayama, Seiji Nakahata, Masaki Ueno, Datjiro Hara, Yoshinao Kumagai, Akinori Kukita and Hisashi Seki, "Preparation of Large Free Standing GaN Substrates by Hydride Vapor Phase Epitaxy Using GaN as a Starting Substrate", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.40(2001) pp.1140-143

【0033】はGaN(111)結晶を基板としてラテラルオーバーフロース法によってGaN單結晶自立膜を製造している。これも(0001)GaN結晶である。厚みは5.00μmで直徑は2インチの結晶である。n型の導電型であったと述べている。転位密度は $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ であり、キャリヤ濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で、移動度は $1.70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、抵抗率は $8.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ であると説明している。n型ドーパントについては説明していない。

【0034】⑬特願平11-144151号

【0035】は、本発明になるものであるが、n型のドーパントとして酸素が有効であることを初めて見い出している。そして酸素をn型ドーパントとしたn型GaN自立膜を提案している。さらに酸素はGaN中に活性化率が高くて1に近いということも発見している。炭素(C)もGaN中でn型不純物であるから炭素を極力排除する必要があるといっている。そのためにも現在主流であるMOCVD法は好ましくない。HVPE法がよいと主張している。

【0036】GaNは3回対称性のある六方晶系(Hexagonal symmetry)の結晶であるから、結晶面の表記がGaN(四面體型)など立方晶系(cubic symmetry)

の場合とは相違する。六方晶系の結晶表記法について簡単に述べる。3つのパラメータによって表記する方法と、4つのパラメータを使う方法がある。ここでは4パラメータを使った表記を用いる。初めの3つの主軸a軸、b軸、c軸とする。これらの主軸は一平面上にあって、120度の中心角を成している。しかもa = b = dである。

【0037】a、b、dのいずれにも直交する軸がある。これをc軸という。a軸、b軸、d軸に対してc軸

10 は独自のものである。平行な多數の結晶面がある。その結晶面の原点からかぞえて1番目の結晶面がa軸、b軸、d軸、c軸を切る切片が原点から、a/h、b/h、d/m、c/nの距離にあるとする。これらの軸の正の部分を切ることのできない場合は反対に延長して-a、-b、-dとの交差点を考える。h、k、m、nは必ず整数である。その場合の面指数を(h k m n)と書くものと約束する。

【0038】3つの主軸a、b、dに関する指数は幾何学的な制限でh+k+m=0が存在する。c軸との交差点の指数nは自由である。面指数の表現にはカンマを入れない習慣であるから正負の整数4つを括弧の中に入れたものが表記となる。負の数は数字の上に上線を引いて表現するが鉛物学の決まりである。それができないのでここでは前にマイナス符号を付して表す。

【0039】(h k m n)によって表現されるのは個別面表現である。(h k m n)によって表現されるものは包括面表現である。その結晶の対称操作によって変換し得る全ての面方位を包含する包括的な表現である。

【0040】面方位は別に、軸方向を示す表現がある。軸方向は(h k m n)によって表現する。これは個別面方位(h k m n)と直交する方向を意味する。括弧内表示は<h k m n>である。これは個別方位(h k m n)から結晶が許す対称操作によって到達できる全ての個別方位の集合である。

【0041】C面が最も代表的な面である。これまでの結晶成長によって作製されたGaNは全てC面成長だといえる。サファイヤやGaNなど異種單結晶基板を用いる場合、三回対称性面を使うしかないのでその上に成長する面はC面に設定される。C面(0001)以外に重要な面が二つある。

【0042】一つは(1-100)面である。これは劈開面である。C面に垂直な面であるが、これは6つの個別面の集合である。(1-100)、(10-10)、(01-10)、(-1100)、(-1010)、(0-110)の全てをM面と呼ぶ。劈開面は互いに60度の角度を成しており直交しない。

【0043】もう一つ重要な面は(1-120)面である。これにも通称があってA面と呼ばれる。A面は劈開面でない。A面も6つの個別面の集合である。(11-20)、(1-210)、(-2110)、(2-1-

11

100)、(-12-10)、(-1-120)の全てをA面と呼ぶ。

【0044】C面は一義的IC挿するが、A面とM面は3つの異なる方向のものがある。あるA面とあるM面とは直交する。だからA面、M面、C面は直交する面の組を構成することができる。本発明者の

【0045】④特願平10-147049号は、劈開面(M面)を逆にもつGaNデバイスを提案している。これらC面を表面に対するGaN結晶である。劈開面を問題にする発明なのでここに挙げた。貫通軸位を減らすための工夫もいろいろと提案されている。本発明者の

【0046】⑤特願平11-273882号はC面を鏡面成長させるのではなく、C面以外のファセット面を保有したままc軸方向に成長させることによってファセットIC軸位を引きよせ軸位を低減している。これはファセット面を維持しつつというが、平均的にはC面成長である。さらに本発明者の

【0047】⑥特願2000-207783号はGaN中の貫通軸位が面と直交して延伸するという性質を発見している。C面成長ならc軸方向に貫通軸位が伸びる。そこでこの発明はC面成長させたGaNをA面方向に切り出し、その上にA面成長させるあるいはC面成長させたGaNをM面方向に切り出し、その上にM面成長させたという繋った方法を提案する。その後C面で切り出し、低軸位のGaN結晶を得るという巧妙な発明である。

【0048】この従来技術①、④だけがC面以外の面で成長させるということを初めて提唱している。目的は違うが面方に着目した初めての発明であるからここに紹介した。

【0049】

【発明が解決しようとする課題】サファイア基板上へのGaN気相成長法は例外なくC面を上面として成長させている。サファイア基板( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の3回対称面上にGaNを成長させる場合、C面は8回対称性をもつ鏡面になり最も成長させやすいのである。だから現在製造され使用されているサファイア基板上のGaN-N-LLEDやGaN系-LDはC面のGaN層、GaN層の積み重ねである。

【0050】それはG<sub>x</sub>A<sub>1-x</sub>S<sub>y</sub>を基板とするときも同様でG<sub>x</sub>A<sub>1-x</sub>S<sub>y</sub>の3回対称面(111)の上にGaNを成長させるともC面が表面になるように成長させる。本発明者はGaNの九型ドーピングとして酸素(O)を使いたい。酸素をドープしようとする場合、成長面(C面)にはなかなか入りにくい。ということを最近本発明者が発見した。

【0051】これはわかりやすい現象ではない。だから最近まで誰も気付かなかったのである。本発明者はC面成長させたGaN試料の表面の組成をSIMS(Second ary Ion Mass Spectroscopy)によって分析した。これは

12

イオン(一次イオン)を加速して試料に當て試料からたき出される二次イオンの数を数えることによって試料表面に存在する物質の存在比を求める方法である。初めの頃は分解能が充分でなくイオンビームがかなりの広がりを持っていたので二次イオンが広く範囲から放出されていた。それで酸素の二次イオンも試料面から出ていたのでC面にも酸素がドープされるかのように見えたのである。

【0052】しかしながらビームを絞ることによってSIMSの分解能を上げると意外な事が分かってきた。粗面化したC面は細かく見ると、C面部分の他に凸凹(フッセット)がたくさんあって傾斜面を保持しながら成長することがある。二次イオンはC面からも凸凹部分からも放出される。C面と凹凸部(ファセット)を区別して酸素二次イオンを測定すると、C面から酸素が殆どで来ないということがわかった。換算してみると、C面以外の酸素濃度が $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の時でも、同じ結晶表面上のC面での酸素濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 未満であることが分かった。つまり酸素を取り込む能力において50倍もの相違があるという事である。酸素二次イオンはC面から出るのでなく実はファセットから放出されているのである。

【0053】また、成長条件を変化させ、全面鏡面のC面としたサンプルを作成し、表面よりSIMSにて分析を行うと、やはり、酸素は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 未満であり濃度は低かった。

【0054】ということはC面には酸素が殆どドープされないとということである。C面成長でありC面には酸素が入らないのに酸素が自然に入ってしまうのはC面以外のファセット面があるからである。そういうことが初めて分かってきた。

【0055】単結晶が成長しているのであるから面内のどの部分も結晶方位は同一である。ファセットの部分も上方がc軸になるような構造をもっている。だからc軸方向に成長しているのである。それはそうなのであるが、表面に露呈した面がC面でないということである。そして原料ガスに含まれる酸素が結晶内に取り込まれるかどうかということはその部位の内部的な結晶構造によるのでなくて、結晶成長時の表面自体の微視的な構造によるのである。表面が傾いておりC面以外の面、たとえばM面やA面が露呈しているのであれば、その面がもつ独自の酸素吸着能力によって酸素を取り込むということになる。

【0056】GaNの成長においてファセットとなる部分は平均的な成長方向に沿って連続する事が多い。ファセットは頻繁に消滅・発生を繰り返すのでない。例えば、c軸方向に結晶成長する場合、ファセット面が維持されて傾斜方向にGaNがc軸方向に成長してゆくということである。だからSIMSとエッチャングを組み合わせて酸素濃度を結晶の深さ方向にc軸方向に測定するこ

素濃度分布はだいたいどの深さでも同じようなばらつきを示す。だからC面成長においても酸素がドープされるのはC面以外の徴徴的なファセット面が存在するからである。

【0057】そのようなことは未だに断る専門家にも知られていない。酸素ドープしたGaNがn型になる理由は本発明者等が⑤によって初めて明らかにしている。酸素が遷移サイトを置換してn型不純物になるのである。しかし酸素をGaN中でn型ドーパントとして利用するというのは未だ主流でない。本発明者が主張しているだけである。GaN中のn型ドーパントとして主流であるのは硅素(Si)である。Siがガリウム(Ga)サイトを置き換えてn型になると考案されている。酸素をn型ドーパントとするという着想は本発明者以外に見当たらないのが現状である。それに酸素ドープには面方位依存性がある事がいまだに知られていない。GaN成長は3回対称性のある異種材料から成長するので必ずC面を表面とする成長しか行われていない。しかし前記の実験からC面には酸素が殆ど入らない。だからC面成長が固執すると酸素を所望の濃度でドープすることができない。ということは所望の抵抗率のn型GaN基板を作ることができないということである。そのような新発見に基づき本発明は酸素を効率良くドーピングすることのできるGaN結晶成長方法を提案する。

#### 【0058】

【課題を解決するための手段】成長面を変えて成長させるなど詳細な検討を重ねた結果、酸素の取り込み量は面方位依存性があるということが分かった。酸素ドープ量の面方位依存性があることを発見したのは本発明者の実験の成果である。それにC面には入らないがどのような面方位にも酸素が入らないということでないということが分かった。C面以外で酸素が入り(ドーピングされ)易い面が存在するのである。酸素ドープしやすい面方位は大きく2つの種類のものがある。ということが分かってきた。

【0059】それは次のような面方位である。

(1) (kk-2hb) (k, hは整数)

特に、(11-20)面が顕著な効果を示す、ということがわかっている。(11-22)面でも酸素の取り込み効率は大きい。面積指標になると従い、酸素の取り込み効率は低下してゆく傾向があるようである。

【0060】(2) (k-k0h) (k, hは整数)

特に、(1-100)面が顕著な効果を示す。(1-100)面でも酸素の取り込み効率は大きい。この面方位も高面積指標になるに従い、酸素の取り込み効率が低下してゆく傾向があるようである。

【0061】つまり面(hkmn)には固有の酸素ドーピング能力というようなものがあり、これをOD(hkmn)という関数によって表現できる。

【0062】OD(hkmn)の詳細はいまだよくわからないが、C面以外の面(hkmn)についてOD(hkmn) > OD(0001)ということが言える。つまりC面は酸素ドーピングが最も難しい面だということである。

【0063】A面(11-20)について、OD(11-20) > 5.0OD(0001)である。A面はC面よりも50倍以上も酸素ドーピングしやすいということである。

【0064】M面(1-100)についても、OD(1-100) > 5.0OD(0001)である。M面はC面よりも50倍以上も酸素ドーピングしやすいのである。

【0065】酸素ドーピングを行うには、C面以外の面を上面に持つように結晶成長することによって効率的にドーピングができる。この方法によってドーピングするには、バルク結晶内で、結晶成長の難易がC面以外の面である領域において、酸素ドーピングがなされる。

【0066】必ずしも全面がこれらの(C面以外)結晶面である必要はない。部分的にファセット面という形で存在するだけであってもよい。もちろんC面成長部分が広く存在する場合は、その部分での酸素取り込み効率は低下している。

【0067】酸素取り込みの面方位依存性はその現象を本発明者らが発見したばかりである。そのメカニズムの詳細は未だ不明である。結晶面の表面に出ている原子の結合の手の状態が異なる事に起因する特定元素の結合の仕方が異なるため、不純物の取り込まれ方が変化するものと考えられる。

【0068】特にGaN(0001)GaN面が成長面となつた場合、酸素がn型キャリヤとして入るべき遷移サイトに、非常に入りにくいメカニズムが働いているものと推測される。これらの現象は当然ながら、サファイア、SiC、GaN等のいかなる下地基板、種結晶を用いた場合においても見られる普遍的な現象である。

#### 【0069】

【発明の実施の形態】なお酸素のドーピングは、結晶成長中の原料ガスの中に水を含ませるのが最も効果的である。H2/PEの場合はアンモニア(NH<sub>3</sub>)、塩化水素ガス(HCl)に水を含ませる。もともとNH<sub>3</sub>、HClに水は不純物として水が含まれている事が多く、特に水を原料ガスに追加しなくても元々含まれた水分によって酸素ドープされる事もある。しかし安定的に酸素ドーピングを行うためには微量の水を原料ガスに定量的に加えるのが望ましい。

【0070】本発明の思想に従って、効率的に酸素ドーピングする方法には多く分けて二つの手法がある。一つはC軸以外の方向に成長させる(非C軸成長)させることであり、もうひとつはC軸方向にファセット成長させることである。つまり非C軸成長とファセットC軸成長である。

15

[0071] (甲)【非C軸成長】C面以外の面 ( $h k m n$ ) を表面(上面)にもつ種結晶を用いて、C面以外の面で結晶成長させ、その面方位に沿った単結晶インゴットを製造する方法。甲の方法は、種結晶の結晶面 ( $h k m n$ ) をそのまま維持して結晶成長した場合、全面において、効率的に酸素ドーピングがなされる。

[0072] 例えれば、種結晶全面において、 $(1-100)$ 面(M面)、或いは一般的の $(k-k0h)$ 面( $k, h$ は整数)である場合に効率的な酸素ドーピングが行われる。

[0073] また $(11-20)$ (A面)或いは一般的の $(kk-2kh)$ 面( $k, h$ は整数)においても同様である。この場合の酸素ドープ効率は単純に

[0074]  $OD = O \cdot D(hkmn)$

[0075] によって量的に表現される。この方法は原理は単純であるが実行するには幾つかの問題がある。C面以外の表面を持つGaN単結晶は天然に存在しないし、異種基板から気相成長によって製造することもできない。現在LEDとLDに使われている、サファイアの3回対称面上に成長させたGaN、GaN薄膜はC面結晶である。前述のようにサファイア基板上に成長させた場合はサファイアを除去できずGaN単結晶を得ることはできない。

[0076] GaAs(111)面の上に気相成長させた場合、C面をもつGaN結晶が成長する。GaAs基板を王水で除去できるからGaNの単体単結晶が得られる。しかしその結晶も表面はC面である。薄いGaNの結晶を作り、例えばA面方向に割してA面を表面に持つ結晶を作り、これを種結晶とする。このようにC面以外の面をもつ種結晶を作ると、以前工程が必要になる。

[0077] (乙)【ファセットC軸成長】C面を上面とする結晶を成長させるが、ミクロに見ればC面以外のファセット面を持つように成長させる方法。

[0078] 乙の方法は種結晶表面の平均的な結晶面がC面であっても、ミクロにC面以外のファセット面を持って成長した場合、ファセット面を通して酸素をドーピングする効果が得られるのである。

[0079] 具体的なファセット面としては、 $(1-100)$ 面などの $(k-k0h)$ 面( $k, h$ は整数)がある。これらはM面を傾斜させた面である。M面自体はC面と垂直であるからファセット面とはならない。

[0080] 或いは $(11-20)$ 面などの $(kk-2kh)$ 面などがある。これらはC面を傾斜させた面である。A面自体はC面と垂直であるからC面成長のファセット面とはならない。これは単一のファセット面をC面内に含む場合である。

[0081] 単一といってもGaN結晶はC軸まわりに6回対称性があるからこれらの面は6つの個別面の集合である。單一の面であっても6角錐の穴(ピット)や

8角錐状の突起をC面上に形成することができる。全部の面が出現しないこともあるがそれでも3角錐状穴、突起とか異形の6角錐状の穴、突起を形成する。

[0082] これは単一のファセット面を含む場合であるが、複数のファセット面を含むようなC面成長をさせることによって酸素ドープを有効にできる。例えば、 $(kk-2kh)$ 面、 $(k-k0h)$ 面からなる複数のファセット面を含んで結晶成長させる事によって酸素ドーピングさせることができる。例えは $(11-21)$ 面が6つと $(1-100)$ 面が8つで正12角錐を形成することができる。二つの面の組み合わせによってそのような穴または突起を形成できる。3以上の面が集まればより複雑な形状の角錐の穴や突起を作り出すことができる。

[0083]  $(kk-2kh)$ 面、 $(k-k0h)$ 面( $k, h$ は整数)の集合からなる逆六角錐(六角錐穴)、逆十二角錐(十二角錐穴)形状のピット状ファセット面を保有しながらC面成長させる場合、このピット状ファセット面において酸素ドープすることができる。この方法は複合的であり、 $(hkmn)$ 面のC面内での存在確率を $\rho(hkmn)$ と書くと、酸素ドープ効率は

[0084]  $OD = \Sigma \rho(hkmn) OD(hkmn)$

というように量的に表現することができる。

[0085] GaNの成長方法は従来のサファイア基板上の成長方法として有効なHVPE法、MOC法、MCVD法、昇華法などを全てを利用することができます。

【0086】

【実施例】【実施例】(M面 $(1-100)$ を上面とする結晶成長;図2) GaN単結晶のインゴットから切り出した表面がM面 $(1-100)$ からなるGaN種結晶を準備した(図2(a))。GaN単結晶は、GaAs基板上のラテラルオーバーグロース法によってGaNをC面成長させGaNAs基板を王水で溶解除去したものである。M面だからこの結晶の成長方向に平行な一つの面で切っていることになる。

[0087] CのM面種結晶は表面研磨してあり、表面に加工費留めは除去されて全く存在しない。

[0088] Cの種結晶の上に、HVPE法によって、GaN結晶を成長させた(図2(b))。その成長条件は、以下の通りである。なお窒素の原料ガスであるN<sub>2</sub>H<sub>2</sub>については、2 ppmほどの水を含んだ原料ガスを使用した。水は酸素源として含まれているのである。

[0089] ・成長温度 1020°C

・NH<sub>3</sub> 分压 0.2 atm ( $2 \times 10^5$  Pa)

・HC1 分压  $1 \times 10^{-3}$  atm ( $10^3$  Pa)

・成長時間 6時間

[0090] 成長膜厚さが約500 μmとなった。その後、下地の種結晶部を研削除去した(図2(c))。さらに表面を研磨した(図2(d))。種結晶を除去して成長部だけにした結晶層の厚みは約400 μmであった。

50

17  
【0091】この試料の電気的特性をホール（Hall）測定によって求めると、4点での平均が、

・キャリヤ濃度 =  $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

・キャリヤ移動度 =  $160 \text{ V s} / \text{cm}^2$

の程度であり結晶内ではほぼ一であった。

【0092】さらに同…サンプルの表面付近のSIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) 分析を行った。その測定の結果次のようなことが分かった。

【0093】水素 (H)  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

炭素 (C)  $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

酸素 (O)  $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

珪素 (Si)  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

【0094】キャリヤ濃度が  $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  であり、酸素濃度が  $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  である。GaN の中にn型不純物になる可能性のある炭素 ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  のオーダー)、珪素 ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  のオーダー) はキャリヤ濃度 ( $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  のオーダー) よりもずっと低い。ということはこれらのキャリヤ（電子）は、酸素に由来するということである。酸素がn型不純物として働いており、その活性化率がかなり高いということを示唆する。

・成長温度	1050°C
・NH <sub>3</sub> 分圧	0, 1.5 atm (1, 5 × 10 <sup>4</sup> Pa)
・HCl 分圧	5 × 10 <sup>-3</sup> atm (5 × 10 <sup>3</sup> Pa)
・成長時間	10時間

【0095】成長膜厚さが約500 μmとなつた（図3 (b)）。表面は(0001)面からなる平坦な鏡面状態であった。成長後の表面もC面を維持している事が分かる。その後、下地の種結晶部を研削除去した（図3 (c)）。表面を研削し種結晶を残して成長部だけにした結晶層の厚みは約400 μmであった（図3 (d)）。

【0100】この試料の電気的特性をホール（Hall）測定によって求めようとしたが測定不能であった。その原因は、GaN結晶が高抵抗の膜となっており極めて電気伝導度が低くて現在保有している測定機器では測定できないからである。基板内面の点においても測定不能であった。つまり自由に動き得る電子が乏しくキャリヤ濃度が低すぎて充分な電流が流れず測定できないということである。

【0101】さらにこの試料の表面付近のSIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) 分析を行った。その測定の結果次のようなことが分かった。

【0102】水素 (H)  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

炭素 (C)  $7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$

酸素 (O)  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

珪素 (Si)  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  以下

【0103】このように酸素濃度が実験例1よりずっと低い。約1/100程度に低下していることが分かる。これは面方位 (C面とM面) の違いだけに起因する。つ

20  
\* 【0095】抵抗率を測定したところ、 $7 \times 10^{13} \Omega \text{ cm}$  程度でかなり高い導電性をもっている。n型導電性のGaN基板として利用できる。つまりサファイアのように上面にn型電極をとらなければならないということではなくn型GaN基板の底面からn型電極をとることが可能となる。この実施例によって製造された試料は、表面が平坦な、厚さ400 μmの単体のGaN基板である。GaN基板の上に、その後、エピタキシャル成長を行ってデバイスを作製することができるような形状となっている。

【0096】【比較例1 (C面 (0001) を上面とする結晶成長: 図3)】GaN単結晶のインゴットから切り出した、表面がC面 (0001) 面からなるGaN種結晶を準備した（図3 (a)）。表面の性質はG面である。このC面種結晶は表面研磨してあり、表面に加工変質層が全く存在しない。

【0097】この種結晶の上にHYPE法によってGaNを成長させた。その成長条件は、以下の通りである。実施例1と同様に窒素分の原料ガスであるNH<sub>3</sub>については、2 ppmほどの水を含んだ原料ガスを使用した。

#### \* 【0098】

30  
まり酸素の取り込みについて著しい面方位依存性があるということである。Siについても約1/10に減少しており、Siについても面方位依存性が異なる。炭素や水素はむしろC面成長の方が結晶中へより多く入るようであるが、依存性は少ない。もっとも顯著な面方位依存を示すのは酸素である。

【0104】この比較例ではn型不純物としての酸素の取り込み量が少ないのでn型中キャリヤ（電子）が放出されず結晶体になるのであろうと考えられる。このような高抵抗の基板は底面からn型電極を取り出せないのでGaNデバイスの導電性電極としては使用不能である。

【0105】【実施例2 (C面 (0001) を上面としピット状ファセット面を維持する結晶成長: 図4】GaN単結晶のインゴットから切り出した、表面がC面 (0001) からなるGaN種結晶を準備した（図4 (a)）。この表面の性質はG面である。このC面種結晶は表面研磨してあり、表面の加工変質層は除去されて全く存在しない。

【0106】この種結晶の上に、HYPE法によって、GaNを成長させた。その成長条件は、以下の通りである。窒素分の原料ガスであるNH<sub>3</sub>については、2 ppmほどの水を含んだ原料ガスを使用した。

【0107】・成長温度 1030°C  
・NH<sub>3</sub> 分圧 0, 2 atm (2 × 10<sup>4</sup> Pa)  
・HCl 分圧  $1 \times 10^{-3}$  atm (10<sup>3</sup> Pa)

・成長時間 5時間

【0108】成長膜厚さが約500μmとなった(4(b))。表面状態は、比較例1のように平坦なC面の鏡面ではなかった。成長後の品の表面は、C面以外の小面からなる多数のファセット面を有する。ファセット面がキラキラと光を反射し光って見える。特に逆六角錐状、逆十二角錐状のファセット面からなるピット状形態が見られる。つまり角錐のピットの集合である。これらの鏡面がファセット面である。このサンプルにおいては、C面はほとんど見られない。

【0109】様々な面方位のものが混在している。多いのは(1-101)面、(11-22)面、(1-102)面、(11-24)面である。これらを総めて(k-kh0)面(k, khは整数)、(kk-2kh)面(k, khは整数)というように表現することができる。【0110】その後、下地の樹脂部を研削除去した(図4(c))。種結晶を除いて成長部だけにした結晶層の厚みは約400μmであった。この基板はファセット面のため表面が平滑でない。そこで面倒を研削して厚さ350μmの基板とした(図4(d))。

【0111】この試料の電気的特性をホール(Hall)測定によって求めると、4点での平均が、

$$\cdot \text{キャリヤ濃度} = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

$$\cdot \text{キャリヤ移動度} = 170 \text{ V s}^{-1} \text{ cm}^2$$

【0112】の程度であり結晶内ではほぼ均一であった。さらに同じ試料の表面付近のSIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)分析を行った。その測定の結果次のようなことが分かった。

【0113】水素(H) 2 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>

炭素(C) 3 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>

酸素(O) 5 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>

珪素(Si) 4 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>以下

【0114】キャリヤ濃度が5 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>であり、酸素濃度が5 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>である。GaNの内でn型不純物になる可能性のある炭素(10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>のオーダー)、珪素(10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>のオーダー)はキャリヤ濃度(10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>のオーダー)よりもずっと低い、ということはこれらのキャリヤ(電子)は、酸素に由来するということである。酸素濃度とキャリヤ濃度が同程度だということは、酸素がn型不純物として働いており、その活性化率がかなり高いということを示唆する。

【0115】抵抗率を測定したところ、8 × 10<sup>-3</sup> Ω cm程度でかなり高い導電性をもっている。n型導電性のGaN基板として利用できる。つまりサファイアのように上面にn電極をとらなければならないということはなくn型GaN基板の底面からn電極をとることが可能となる。この実施例はc軸方向の成長でもC面以外のファセット面を維持しつつ成長させるとファセット面から酸素が入り込み低抵抗のn型GaN結晶を製造できると

いうことを意味している。この実施例にかかる試料片は、表面が平坦な、厚さ350μmの單体のn型GaN基板であった。その後に、GaN基板表面上にさらにエピタキシャル成長を行い、デバイス作製が可能な形状であった。

#### 【0116】

【発明の効果】これまで行われてきたGaNのC面鏡面成長では酸素ドーピングが殆ど不可能であった。本発明は、C面以外の面が上面になるように成長させると、ファセットを維持しながらC面成長させることによって、C面以外の面を露呈させつつGaN成長を行うようにする。本発明によって、GaN結晶中へ効果的に酸素を取り込むようにすることができる。面方位を決めることによって酸素のドーピング量を正確に制御することができる。酸素がn型ドーバントとして効果的に機能することができる。極めて効率的な酸素ドーピング方法である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】HYPE法によるGaN結晶の成長装置の概略断面図。

【図2】M面(1-100)を持つGaN種結晶の上に、GaN層を気相成長法によって成長させる実施例1の工程を示すGaN結晶の断面図。(a)はM面(1-100)を持つGaN種結晶断面図。(b)はGaN種結晶の上に、(1-100)結晶を成長させた状態のGaN結晶断面図。(c)は種結晶を除去了した成長部分だけのGaN結晶断面図。(d)はさらに研磨した状態のM面GaN結晶の断面図。

【図3】C面(0001)を持つGaN種結晶の上に、GaN層を気相成長法によって成長させる比較例1の工程を示すGaN結晶の断面図。(a)はC面(0001)を持つGaN種結晶断面図。(b)はGaN種結晶の上に、(0001)結晶を成長させた状態のGaN結晶断面図。(c)は種結晶を除去了した成長部分だけのGaN結晶断面図。(d)はさらに研磨した状態のC面GaN結晶の断面図。

【図4】C面(0001)を持つGaN種結晶の上に、ファセット面を維持しながらGaN層を気相成長法によって成長させる実施例2の工程を示すGaN結晶の断面図。(a)はC面(0001)を持つGaN種結晶断面図。(b)はGaN種結晶の上に、ファセットを多数有する(0001)結晶を成長させた状態のGaN結晶断面図。(c)は種結晶を除去了した成長部分だけのGaN結晶断面図。(d)はさらに研磨した状態のC面GaN結晶の断面図。

#### 【符号の説明】

1 HYPE反応炉

2 ヒータ

3 原料ガス導入管

4 原料ガス導入管

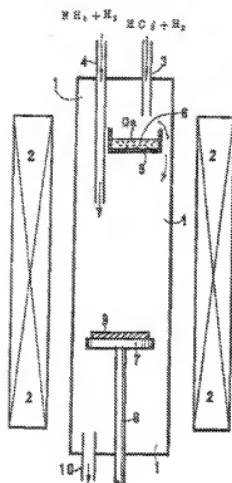
5 Gアーム(Gアーム)

6 Ga 濃液  
7 ヴセブタ  
8 同転物

\* 8 基板  
10 ガス排出口

8

1078



[562]

大施例二

18

1195

(三)

1000

6

1100

( 0 0 6 )

60

(1799)

10

(1700)

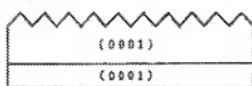
【図4】

## 実施例2

(a)



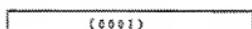
(b)



(c)



(d)



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K030 AA03 AA13 AA14 AA20 BA08  
BA38 CA04 DA08 EA01 LA18  
SF045 AA04 AB14 AC12 AC13 AF04  
AF13 CA10